

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-233931

(P2003-233931A)

(43) 公開日 平成15年8月22日 (2003.8.22)

(51) Int.Cl.

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 3 4

5 1 1

5 2 2

7/26

5 3 1

F I

G 1 1 B 7/24

テ-マ-コ-ト* (参考)

5 3 4 N 5 D 0 2 9

5 1 1 5 D 1 2 1

5 2 2 A

5 2 2 P

5 3 1

7/26

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2002-350015(P2002-350015)

(22) 出願日 平成14年12月2日 (2002.12.2)

(31) 優先権主張番号 特願2001-373684(P2001-373684)

(32) 優先日 平成13年12月7日 (2001.12.7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 児島 理恵

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 土生田 晴比古

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 脊山 稔 (外3名)

最終頁に続く

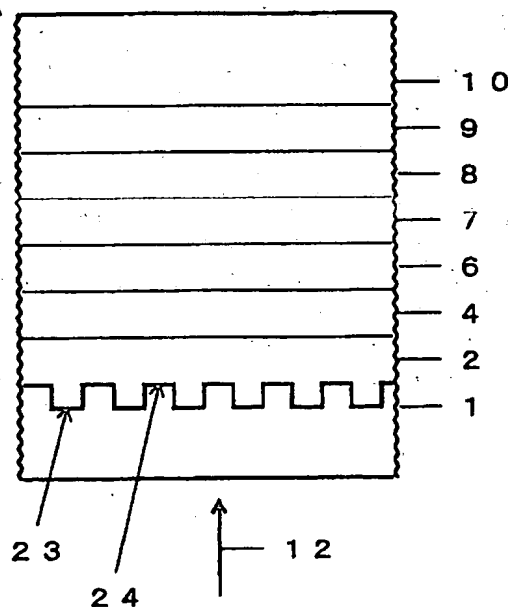
(54) 【発明の名称】 情報記録媒体とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高密度記録において、界面層を備えることなく、信頼性と繰り返し書き換え性能を両立する優れた情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 基板1上に、少なくとも記録層4と反射層8とを備え、記録層4が光学的手段もしくは電気的手段によって、結晶相と非晶質相との間で相変態を生起し、基板1上に、 $(ZrO_2)_x(Zn-S)_{100-x}$ (m o l %) と書き表され、且つXが、 $50 \leq X \leq 80$ の範囲にある材料よりなる誘電体層2、6をさらに備えている。

2 5



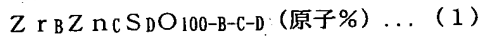
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板および記録層を含み、前記記録層が光の照射または電氣的エネルギーの印加によって、結晶相と非晶質相との間で相変態を生じる情報記録媒体であって、Zr、Zn、SおよびOを含むZr-Zn-S-O系材料層をさらに含む、情報記録媒体。

【請求項2】 前記Zr-Zn-S-O系材料層が、式(1)：

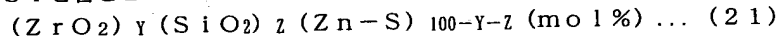
【化1】



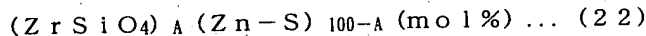
(式中、B、CおよびDはそれぞれ、 $8 \leq B \leq 33$ 、 $3 \leq C \leq 30$ 、 $C \leq D \leq 2C < 45$ の範囲内にあり、且つ $40 \leq B+C+D \leq 80$ である)で表される材料から実

質的に成る、請求項2に記載の情報記録媒体。
(式中、Xは $50 \leq X \leq 80$ である)で表される材料から実質的に成る、請求項2に記載の情報記録媒体。

【請求項5】 前記Siを含むZr-Zn-S-O系材



(式中、YおよびZはそれぞれ、 $20 \leq Y \leq 70$ 、 $10 \leq Z \leq 50$ の範囲内にあり、且つ $50 \leq Y+Z \leq 80$ である)で表される材料から実質的に成る、請求項3に記載の情報記録媒体。



(式中、Aは、 $33 \leq A \leq 67$ の範囲内にある)で表される、請求項5に記載の情報記録媒体。

【請求項7】 相変態が可逆的に生じる請求項1～6のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

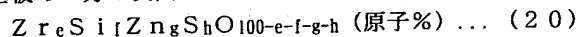
【請求項8】 記録層が、Ge-Sb-Te、Ge-Sn-Sb-Te、Ge-Bi-Te、Ge-Sn-Bi-Te、Ge-Sb-Bi-Te、Ge-Sn-Sb-Bi-Te、Ag-In-Sb-TeおよびSb-Teから選択される、いずれか1つの材料を含む請求項7に記載の情報記録媒体。

【請求項9】 記録層の膜厚が、15nm以下であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

【請求項10】 記録層を2つ以上備えている請求項1～9のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

【請求項11】 基板の一方の表面に、第1の誘電体層、記録層、第2の誘電体層、および反射層がこの順に形成されており、前記第1の誘電体層および前記第2の誘電体層のうち少なくともいずれか1つの誘電体層が、前記Zr-Zn-S-O系材料層であって、前記記録層と界面を接している請求項1～10のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

【請求項12】 基板の一方の表面に、反射層、第2の



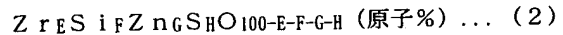
(式中、e、f、gおよびhはそれぞれ、 $3 \leq e \leq 27$ 、 $1 < f \leq 20$ 、 $5 \leq g \leq 27$ 、 $g \leq h \leq 2g < 40$ の範囲内にあり、且つ $40 \leq e+f+g+h \leq 80$ であ

2

*質的に成る、請求項1に記載の情報記録媒体。

【請求項3】 前記Zr-Zn-S-O系材料層が、さらにSiを含み、式(2)：

【化2】



(式中、E、F、GおよびHはそれぞれ、 $1 \leq E \leq 30$ 、 $0 < F \leq 23$ 、 $2 \leq G \leq 30$ 、 $G \leq H \leq 2G < 45$ の範囲内にあり、且つ $40 \leq E+F+G+H \leq 80$ である)で表される材料から実質的に成る、請求項1に記載の情報記録媒体。

【請求項4】 前記Zr-Zn-S-O系材料層が、式(11)：

【化3】

*料層が、式(21)：

【化4】

★【請求項6】 前記式(21)で表される材料が、ZrO₂とSiO₂を略等しい割合で含み、式(22)：

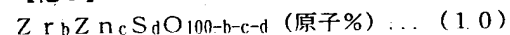
【化5】

★誘電体層、記録層、および第1の誘電体層がこの順に形成されており、前記第1の誘電体層および前記第2の誘電体層のうち少なくともいずれか1つの誘電体層が、前記Zr-Zn-S-O系材料層であって、前記記録層と界面を接している請求項1～10のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

【請求項13】 基板および記録層を含み、Zr、Zn、SおよびOを含むZr-Zn-S-O系材料層をさらに含む情報記録媒体の製造方法であって、当該Zr-Zn-S-O系材料層を、スパッタリング法で形成する工程を含む、情報記録媒体の製造方法。

【請求項14】 前記Zr-Zn-S-O系材料層をスパッタリング法で形成する工程において、式(10)：

【化6】



(式中、b、cおよびdはそれぞれ、 $11 \leq b \leq 30$ 、 $5 \leq c \leq 27$ 、 $c \leq d \leq 2c < 40$ の範囲内にあり、且つ $40 \leq b+c+d \leq 80$ である)で表される材料から実質的に成るスパッタリングターゲットを用いる、請求項13に記載の情報記録媒体の製造方法。

【請求項15】 前記Zr-Zn-S-O系材料層をスパッタリング法で形成する工程において、式(20)：

【化7】

る)で表される材料から実質的に成るスパッタリングターゲットを用いて、Siを含むZr-Zn-S-O系材料層を形成する、請求項13に記載の情報記録媒体の製

3

造方法。

【請求項16】 前記Zr-Zn-S-O系材料層をスパッタリング法で形成する工程において、式(11)

$$(ZrO_2)_x (Zn-S)_{100-x} \text{ (mol\%)} \dots (110)$$

(式中、xは $50 \leq x \leq 80$ である)で表される材料から実質的に成るスパッタリングターゲットを用いる、請求項13に記載の情報記録媒体の製造方法。

【請求項17】 前記Zr-Zn-S-O系材料層をス*

$$(ZrO_2)_y (SiO_2)_z (Zn-S)_{100-y-z} \text{ (mol\%)} \dots (210)$$

(式中、yおよびzはそれぞれ、 $20 \leq y \leq 70$ 、および $10 \leq z \leq 50$ の範囲内にあり、且つ $50 \leq y+z \leq 80$ である)で表される材料から実質的に成るスパッタリングターゲットを用いて、Siを含むZr-Zn-S-O系材料層を形成する、請求項13に記載の情報記録*

$$(ZrSiO_4)_a (Zn-S)_{100-a} \text{ (mol\%)} \dots (220)$$

(式中、aは、 $33 \leq a \leq 67$ の範囲内にある)で表される材料である、請求項17に記載の情報記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学的もしくは電氣的に情報を記録し、消去し、書き換え、および再生する情報記録媒体ならびにその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】発明者は、データファイルおよび画像ファイルとして使える、大容量な書き換え型相変化情報記録媒体である、4.7GB/DVD-RAMを開発した。これは既に商品化されている。

【0003】この4.7GB/DVD-RAMは、例えば日本国特許公開公報2001-322357号(特許文献1)に開示されている。この公報に開示されているDVD-RAMの構成を、図9に示す。図9に示す情報記録媒体31は、基板1の一方の表面に、第1の誘電体層102、第1の界面層103、記録層4、第2の界面層105、第2の誘電体層106、光吸収補正層7、および反射層8がこの順に形成されている7層構造を有する。この情報記録媒体において、第1の誘電体層は、第2の誘電体層よりも、入射されるレーザー光により近い位置に存在する。第1の界面層と第2の界面層も同じ関係 40を有する。このように、本明細書においては、情報記録媒体が、同じ機能を有する層を2以上含む場合、入射されるレーザー光から見て近い側にあるものから、順に「第1」「第2」「第3」・・・と称する。

【0004】第1の誘電体層102と第2の誘電体層106は、光学距離を調節して記録層4の光吸収効率を高め、結晶相の反射率と非晶質相の反射率との差を大きくして信号振幅を大きくする機能を有する。従来誘電体層の材料として使用している、ZnS-20mol%SiO₂は非晶質材料で、熱伝導率が低く、透明であって且 50

4

*0) :

【化8】

*パッタリング法で形成する工程において、式(210) :

【化9】

【請求項18】 前記式(210)で表される材料が、ZrO₂とSiO₂を略等しい割合で含み、式(220) :

【化10】

つ高屈折率を有する。また、ZnS-20mol%SiO₂は、膜形成時の成膜速度が大きく、機械特性および耐湿性も良好である。このように、ZnS-20mol%SiO₂は、誘電体層を形成するのに適した優れた材料である。

【0005】第1の誘電体層102および第2の誘電体層106の熱伝導率が低いと、記録層4にレーザー光が入射した際に、熱を、記録層4から反射層8の方へ厚さ方向において速やかに拡散させることができ、熱が誘電体層102または106の面内方向に拡散しにくくなる。即ち、誘電体層によって記録層4がより短い時間で冷却される(即ち急冷される)こととなり、非晶質マーク(記録マーク)が形成され易くなる。記録マークが形成されにくい場合は、高いピークパワーで記録する必要があり、記録マークが形成され易い場合は低いピークパワーで記録できる。誘電体層の熱伝導率が低い場合は、低いピークパワーで記録できるので、情報記録媒体の記録感度は高くなる。一方、誘電体層の熱伝導率が高い場合は、高いピークパワーで記録するので、情報記録媒体の記録感度は低くなる。情報記録媒体中の誘電体層は、熱伝導率を精度良く測定できないほど、薄い膜の形態で存在する。そのため、発明者らは、誘電体層の熱伝導率の大きさを知る相対的な判断基準として、情報記録媒体の記録感度を採用している。

【0006】記録層4は、Ge-Sn-Sb-Teを含む、高速で結晶化する材料を用いて形成する。かかる材料を記録層4として有する情報記録媒体は、優れた初期記録性能を有するだけでなく、優れた記録保存性および書き換え保存性をも有する。相変化情報記録媒体は、記録層4が結晶相と非晶質相との間で可逆的相変態を生じることを利用して情報の記録、消去および書き換えを行う。高パワーのレーザー光(ピークパワー)を記録層4に照射して急冷すると、照射部が非晶質相となり記録マークが形成される。低パワーのレーザー光(バイアスパワー)を照射して記録層を昇温して徐冷すると、照射部が

結晶相となり記録されていた情報は消去される。ピークパワーレベルとバイアスパワーレベルとの間でパワー変調したレーザ光を記録層に照射することにより、既に記録されている情報を消去しながら新しい情報に書き換えていくことができる。繰り返し書き換え性能は、ジッタ値が実用上問題の無い範囲で書き換えを繰り返し得る回数で表される。この回数が多いほど、繰り返し書き換え性能が良いといえる。特に、データファイル用の情報記録媒体は、優れた繰り返し書き換え性能を有することが望まれる。

【0007】第1の界面層103および第2の界面層105は、第1の誘電体層102と記録層4との間、および第2の誘電体層106と記録層4との間で生じる物質移動を防止する機能を有する。ここで物質移動とは、レーザ光を記録層に照射して繰り返し書き換えている間に、第1及び第2の誘電体層 $ZnS-20mol\%SiO_2$ のSが記録層に拡散していく現象をいう。多量のSが記録層に拡散すると、記録層の反射率低下を引き起こし、繰り返し書き換え性能が悪化する。この現象は既に知られている（非特許文献1、N. Yamada et al. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 37 (1998) pp. 2104-2110参照）。また、日本国特許公開公報平10-275360号（特許文献2）および国際公開第WO97/34298パンフレット（特許文献3）には、この現象を防止する界面層を、Geを含む窒化物を使用して形成することが開示されている。

【0008】光吸収補正層107は、記録層4が結晶状態であるときの光吸収率 A_c と非晶質状態であるときの光吸収率 A_a の比 A_c/A_a を調整し、書き換え時にマーク形状が歪まないようにする働きがある。反射層8は、光学的には記録層4に吸収される光量を増大させる機能を有し、熱的には記録層4で生じた熱を速やかに拡散させて急冷し、記録層4を非晶質化し易くするという機能を有する。反射層8はまた、多層膜を使用環境から保護する機能を有している。

【0009】このように、図9に示す情報記録媒体は、それぞれが上述のように機能する7つの層を積層した構造とすることによって、4.7GBという大容量において、優れた繰り返し書き換え性能と高い信頼性を確保し、商品化に至ったものである。

【0010】また、情報記録媒体の誘電体層に適した材料としては、予てより種々のものが提案されている。例えば、日本国特許公開公報平5-159373号（特許文献4）には、光情報記録媒体において、耐熱保護層がSiよりも融点の高い窒化物、炭化物、酸化物、硫化物のうちの少なくとも1種以上の化合物と、低アルカリガラスとの混合物により形成されていることが開示されている。同公報には、高融点の化合物として、Nb、Zr、Mo、Ta、Ti、Cr、Si、Zn、Alの炭化物、酸化物、硫化物が例示されている。また、同公報に

は、低アルカリガラスが SiO_2 、 BaO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 を主成分とするものであることが開示されている。

【0011】

【特許文献1】特開2001-322357号公報

【特許文献2】特開平10-275360号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】WO97/34298（特許請求の範囲）

【特許文献4】特開平5-159373号公報（特許請求の範囲）

【特許文献5】特開2002-260281号公報（特許請求の範囲）

【非特許文献1】N. Yamada et al. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 37 (1998) pp. 2104-2110

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、第1及び第2の誘電体層を $ZnS-20mol\%SiO_2$ を用いて形成した場合、Sの拡散防止のために誘電体層と記録層との間には界面層が必然的に必要となる。しかしながら、媒体の価格を考慮すると、媒体を構成する層の数は1つでも少ないことが望ましい。層の数が少ないと、材料費の削減、製造装置の小型化、および製造時間短縮による生産量の増加を実現することができ、媒体の価格低減につながる。

【0013】発明者は、層数を減らす一つの方法として、第1の界面層および第2の界面層のうち、少なくとも1つの界面層を無くす可能性について検討した。その場合、繰り返し記録による誘電体層から記録層へのSの拡散が生じないように、 $ZnS-20mol\%SiO_2$ 以外の材料で誘電体層を形成する必要があると、発明者は考えた。さらに、誘電体層の材料については、カルコゲナイド材料である記録層との密着性が良いこと、上記7層構造のものと同等かそれ以上の高記録感度が得られること、透明であること、および記録の際に溶けないように高融点を有することが望まれる。

【0014】本発明は、記録層と直接接するように形成された場合でも、界面層を設けなくとも、誘電体層から記録層へ物質が移動せず、且つ記録層との密着性が良好である誘電体層が設けられた、優れた繰り返し書き換え性能を有する情報記録媒体を提供することを主たる課題としてなされたものである。

【0015】なお、上記特許文献4は、誘電体層から記録層へ物質が移動する問題については言及していない。したがって、この公報は、本発明が解決しようとする課題および当該課題を解決する手段、即ち具体的な組成を教示していないことに留意すべきである。

【0016】

【課題を解決するための手段】発明者らは、後述の実施例で説明するように、種々の化合物を使用して、誘電体

層を形成し、誘電体層の記録層への密着性、および情報記録媒体の繰り返し書き換え性能を評価した。その結果、界面層を介さずに直接記録層の上下に誘電体層を設ける場合、記録層に拡散し易い誘電体層、例えば従来の $ZnS-20mol\%SiO_2$ で誘電体層を形成した場合、記録層への密着性は良いが、媒体の繰り返し書き換え性能が悪いということが判った。また、例えば、 ZrO_2 は、熱伝導率が低く、また融点が高いため、これを誘電体層として使用すれば、情報記録媒体の記録感度を高くでき、また優れた繰り返し書き換え性能を確保できる。しかし、 ZrO_2 を用いて誘電体層を形成した場合、記録層への密着性が悪いという結果が得られた。その他の種々の酸化物、窒化物、硫化物、およびセレン化物を用いて、誘電体層を記録層に接して形成した情報記録媒体について、誘電体層の記録層への密着性および繰り返し書き換え性能を評価した。しかし、1種類の酸化物、窒化物、硫化物、またはセレン化物を用いて誘電体層を形成した場合には、良好な密着性と良好な繰り返し書き換え性能とを両立させることはできなかった。

【0017】そこで、本発明者は、従来使用されていた $ZnS-20mol\%SiO_2$ において、 ZnS と混合する化合物を SiO_2 以外のものとした混合物を使用し、誘電体層を形成することを検討した。その結果、 ZnS と ZrO_2 の組み合わせが、記録層と接する誘電体層の構成材料として適していることを見出し、本発明に至った。

【0018】即ち、本発明は、基板および記録層を含み、前記記録層が光の照射または電氣的エネルギーの印加によって、結晶相と非晶質相との間で相変態を生じる情報記録媒体であって、 Zr 、 Zn 、 S および O を含む $Zr-Zn-S-O$ 系材料層をさらに含む、情報記録媒体を提供する。ここで、単に、 Zr 、 Zn 、 S および O を含む材料層としているのは、各原子がどのような化合物として存在しているのかを問わない趣旨である。尤も、この材料においては、 Zr および O は ZrO_2 の形態で存在し、 Zn および S は、 ZnS 、他の原子と結合していない Zn 、および他の原子と結合していない S の形態で存在していると考えられる。後述するように、 ZnS 、他の原子と結合していない Zn 、および他の原子と結合していない S は、本明細書においては、「 $Zn-S$ 」と表示される系を構成するものとして扱われる。 Zr 、 Zn 、 S および O を含む材料から成る層は、記録層と良好に密着するとともに、記録層との間で物質移動が生じにくいという性質を有する。

【0019】本発明の情報記録媒体は、光を照射することによって、あるいは電氣的エネルギーを印加することによって、情報を記録再生する媒体である。一般に、光の照射は、レーザ光（即ち、レーザビーム）を照射することにより実施され、電氣的エネルギーの印加は記録層に電圧を印加することにより実施される。以下、本発明

の情報記録媒体を構成する $Zr-Zn-S-O$ 系材料層を、より具体的に説明する。

【0020】より具体的には、本発明の情報記録媒体は、式（1）：

【化11】

$Zr_BZn_CSD_O_{100-B-C-D}$ （原子%）...（1）

（式中、 B 、 C および D はそれぞれ、 $8 \leq B \leq 33$ 、 $3 \leq C \leq 30$ 、 $C \leq D \leq 2C < 45$ の範囲内にあり、且つ $40 \leq B+C+D \leq 80$ である）で表される材料から実質的に成る $Zr-Zn-S-O$ 系材料層を、構成要素として含むものである。ここで、「原子%」とは、式

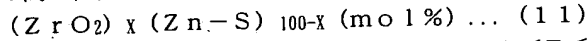
（1）が、 Zr 、 Zn 、 S および O 原子を合わせた数を基準（100%）として表された組成式であることを示している。以下の式においても「原子%」の表示は、同様の趣旨で使用されている。

【0021】式（1）において、 Zr 、 Zn 、 S および O の各原子が、どのような化合物として存在しているかは問われない。このような式で材料を特定しているのは、薄膜に形成した層の組成を調べるに際し、化合物の組成を求めることは難しく、現実には、元素組成（即ち、各原子の割合）のみを求める場合が多いことによる。前述のように、式（1）で表される材料において、 Zr の殆どは O とともに ZrO_2 として存在し、 Zn の殆どは S とともに $Zn-S$ として存在していると考えられる。ここで、「 $Zn-S$ 」とは、 $Zr-Zn-S-O$ 系材料層において、 Zn と S が硫化亜鉛 ZnS の形態だけで存在せず、他の原子と結合していない Zn および/または他の原子と結合していない S が存在し得ることを示している。したがって、 $Zn-S$ は、例えば、 $ZnS_{1.5}$ と表される場合がある。そのような表示は、（ S 原子の数）／（ Zn 原子の数）が 1.5 であることを示す。また、この場合、 $Zr-Zn-S-O$ 系材料層には、 Zn （または他の原子）と結合しない余剰の S が存在することとなる。式（1）においては、 $C \leq D \leq 2C$ であるから、式（1）で表される材料において、（ S の原子数）／（ Zn の原子数）は、1 以上 2 以下である。

【0022】上記式（1）で表される材料から実質的に成る $Zr-Zn-S-O$ 系材料層は、情報記録媒体中において、記録層と隣接する 2 つの誘電体層のうち、いずれか一方の誘電体層として存在することが好ましく、両方の誘電体層として存在することがより好ましい。上述の範囲で Zr 、 Zn 、 S および O を含む誘電体層においては、融点が $2700^\circ C$ 以上である ZrO_2 が、透明性、および優れた繰り返し書き換え性能を確保し、 $Zn-S$ がカルコゲナイド材料である記録層との密着性を確保する。さらに、 ZrO_2 の薄膜は非晶質で、 ZnS の薄膜は結晶である。構造の異なる 2 つの材料を混合して構造を複雑化すると、熱の伝導率を低下させることができる。それにより、記録層を急冷する作用が大きくなるから、情報記録媒体の記録感度を高くすることができ

る。したがって、この情報記録媒体は、界面層が無くて、記録層と誘電体層との間で剥離が生じず、また、優れた繰り返し書き換え性能および記録感度を示す。式

(1) で表される材料の層は、情報記録媒体において、記録層と誘電体層との間に位置する界面層としてもよい。



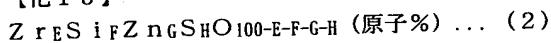
(式中、Xは $50 \leq X \leq 80$ である) で表される材料から実質的に成る層であってよい。式(11)は、 $Zr-Zn-S-O$ 系材料層が ZrO_2 と $Zn-S$ とから成る場合に、2つの成分の好ましい割合を表している。ここで、「mol%」とは、式(11)が、各化合物($Zn-S$ も1つの化合物とみなす)の総数を基準(100%)として表わされた組成式であることを示している。以下の式においても「mol%」の表示は、同様の趣旨で使用されている。

【0024】式(11)で表される材料から実質的に成る層も、記録層と隣接する2つの誘電体層のうち、いずれか一方の誘電体層として存在することが好ましく、両方の誘電体層として存在することがより好ましい。式

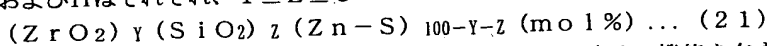
(11) で表される材料から実質的に成る層を誘電体層とすることによる効果は、式(1)で表される材料に関連して説明したとおりである。ここで、 ZrO_2 の含有量は、情報記録媒体の良好な繰り返し書き換え性能を確保するために、50mol%以上であることが好ましい。一方、 $Zn-S$ による密着性を確保するために、 ZrO_2 の含有量は80mol%以下であることが好ましい。式(11)で表される材料から実質的に成る層は、情報記録媒体において、記録層と誘電体層との間に位置する界面層としてもよい。

【0025】本発明の情報記録媒体において、 $Zr-Zn-S-O$ 系材料は、Siをさらに含み、式(2)：

【化13】



(式中、E、F、GおよびHはそれぞれ、 $1 \leq E \leq 3$ *



(式中、YおよびZはそれぞれ、 $20 \leq Y \leq 70$ 、 $10 \leq Z \leq 50$ の範囲内にあり、且つ $50 \leq Y+Z \leq 80$ である) で表される材料から実質的に成る層であってよい。式(21)は、Siを含む $Zr-Zn-S-O$ 系材料層が、 ZrO_2 、 SiO_2 、および $Zn-S$ の混合物から成る場合に、3つの成分の好ましい割合を示している。式(21)で表される材料から実質的に成る層も、記録層と隣接する誘電体層のうち、いずれか一方の誘電体層として存在することが好ましく、両方の誘電体層として存在することがより好ましい。あるいは、式(21)で表される材料から実質的に成る層は、情報記録媒体において、記録層と誘電体層との間に位置する界面層としてもよい。

【0029】式(21)で表される材料から実質的に成る層を誘電体層とする場合、 SiO_2 は、情報記録媒体

*い。

【0023】式(1)で表される材料から実質的に成る $Zr-Zn-S-O$ 系材料層は、式(11)：

【化12】

*0、 $0 < F \leq 23$ 、 $2 \leq G \leq 30$ 、 $G \leq H \leq 2G < 45$ の範囲内にあり、且つ $40 \leq E+F+G+H \leq 80$ である) で表される材料から実質的に成る層であってよい。

【0026】式(2)においても、 Zr 、 Si 、 Zn 、 S および O の各原子が、どのような化合物として存在しているかは問われず、このような式で材料を特定しているのは、式(1)と同じ理由による。式(2)で表される材料において、 Si の殆どは、 O とともに SiO_2 として存在していると考えられる。また、 $G \leq H \leq 2G$ は、式(2)で表される材料において、(S の原子数) / (Zn の原子数) が、1以上2以下であることを示している。

【0027】式(2)で表される材料から実質的に成る層も、記録層と隣接する2つの誘電体層のうち、いずれか一方の誘電体層として存在することが好ましく、両方の誘電体層として存在することがより好ましい。 Si を含む $Zr-Zn-S-O$ 系材料層を誘電体層とする情報記録媒体においては、誘電体層と記録層との良好な密着性が確保され、また、優れた繰り返し書き換え性能が確保されることに加えて、より高い記録感度が実現される。これは Si を含むことによって、層の熱伝導率が低くなることによると考えられる。式(2)で表される材料から実質的に成る層は、情報記録媒体において、記録層と誘電体層との間に位置する界面層としてもよい。

【0028】上記 Si を含む $Zr-Zn-S-O$ 系材料層は、式(21)：

【化14】

の記録感度を高める機能を有する。情報記録媒体の記録感度を高くするためには、式(21)において、 SiO_2 の含有量(即ち、Z)を、10mol%以上とすることが好ましい。一方、 SiO_2 の含有量が多すぎると、他の成分の割合が少なくなり、記録層との密着性および情報記録媒体の繰り返し書き換え性能が低下する。したがって、 SiO_2 の含有量は、50mol%以下とすることが好ましい。さらに、 SiO_2 を10~50mol%の範囲で調整することによって、記録感度を調整することが可能となる。式(21)で表される材料において、($Zn-S$) の含有量は、記録層との密着性を確保するために、20mol%以上であることが好ましく、記録層への S の拡散を生じないようにするには、50mol%以下であることが好ましい。したがって、式(21)において、 $50 \leq Y+Z \leq 80$ であることが好ましい。

【0030】式(21)で表される材料は、 ZrO_2 と $S \cdot O_2$ を略等しい割合で含んでもよい。その場合、こ

($ZrSiO_4$)_A($Zn-S$)_{100-A}(mol%)... (22)

(式中、Aは、 $33 \leq A \leq 67$ の範囲内にある)で表される。 $ZrSiO_4$ は、 ZrO_2 と SiO_2 とを略等しい割合で含む、複合酸化物である。 $ZrSiO_4$ は、融点が高く、化学量論組成であるため構造が安定している。式(22)で表される材料から実質的に成る層も、記録層と隣接する誘電体層のうち、いずれか一方の誘電体層として存在することが好ましく、両方の誘電体層として存在することがより好ましい。式(22)において、 $33 \leq A \leq 67$ とすることにより、 $ZrSiO_4$ および $Zn-S$ が適切な割合で層中に存在する。したがって、式(22)で表される材料から実質的に成る誘電体層は、記録層と良好に密着するとともに、情報記録媒体が、良好な記録感度および繰り返し書き換え性能を有することを確保する。 ZrO_2 と SiO_2 が複合酸化物である $ZrSiO_4$ を形成している場合、 $ZrSiO_4$ の薄膜は非晶質である。前述のように、 ZnS の薄膜は結晶である。したがって、これらの構造の異なる2つの材料を混合して、構造を複雑化すると、熱の伝導を低下させることができる。それにより、記録層を急冷する作用が大きくなるから、情報記録媒体の記録感度を高くすることができる。したがって、式(22)で表される材料から実質的に成る誘電体層は、記録層との密着性に優れるとともに、情報記録媒体がより良好な記録感度を有し、また良好な繰り返し書き換え性能を有することを確保する。あるいは、式(22)で表される材料から実質的に成る層は、情報記録媒体において、記録層と誘電体層との間に位置する界面層としてもよい。

【0031】本発明の情報記録媒体を構成する、 $Zr-Zn-S-O$ 系材料層において、 Zn 原子と S 原子は、 $1 \leq (S \text{の原子数}) / (Zn \text{の原子数}) \leq 2$ の関係を満たすことが好ましい。 $(S \text{の原子数}) / (Zn \text{の原子数})$ がこの範囲内にある $Zr-Zn-S-O$ 系材料層を記録層と接するように形成して、情報記録媒体を構成すると、情報記録媒体は、当該 $Zr-Zn-S-O$ 系材料層と記録層との密着性に優れ、且つ良好な繰り返し書き換え性能と良好な記録感度を有するものとなる。 $(S \text{の原子数}) / (Zn \text{の原子数})$ は1よりも大きいことが、より好ましい。その場合、 $Zr-Zn-S-O$ 系材料層と記録層との密着性がさらに向上する。但し、 $(S \text{の原子数}) / (Zn \text{の原子数})$ は2以下であることが好ましい。 $(S \text{の原子数}) / (Zn \text{の原子数})$ が2を超えると、 $Zr-Zn-S-O$ 系材料層に含まれる S の割合が大きくなり、この層を記録層と接する誘電体層とした場合には、記録層への S の拡散に起因して、繰り返し書き換え性能が低下する。

【0032】上記式(1)、(11)、(2)、(2

1)および(22)で表される式はいずれも、 $1 \leq (S$

*の材料は、下記の式(22)：

【化15】

の原子数) / (Zn の原子数) ≤ 2 を満たす。したがって、これらの式で表される材料の S の含有量はいずれも、33原子%以下となり、従来の(ZnS)₈₀(SiO_2)₂₀(mol%) ($Zn_{36.4}S_{36.4}Si_{9.0}O_{18.2}$ (原子%))に含まれる S の含有量(36.4原子%)よりも少ない。即ち、上記各式で表される材料は、 Zn の原子数に対する S の原子数の割合を規定することにより、当該材料で形成された層(具体的には誘電体層)と記録層との良好な密着性を維持しつつ、情報記録媒体の記録層の結晶化性能および繰り返し書き換え性能等を低下させないことを確保している。

【0033】上記本発明の情報記録媒体は、その記録層において、相変態が可逆的に生じるものであることが好ましい。即ち、本発明の情報記録媒体は、書き換え型情報記録媒体として好ましく提供される。

【0034】相変態が可逆的に生じる記録層は、具体的には、 $Ge-Sb-Te$ 、 $Ge-Sn-Sb-Te$ 、 $Ge-Bi-Te$ 、 $Ge-Sn-Bi-Te$ 、 $Ge-Sb-Bi-Te$ 、 $Ge-Sn-Sb-Bi-Te$ 、 $Ag-In-Sb-Te$ および $Sb-Te$ から選択される、いずれか1つの材料を含むことが好ましい。これらはいずれも高速結晶化材料である。したがって、これらの材料で記録層を形成すると、高密度且つ高転送速度で記録でき、また、信頼性(具体的には記録保存性または書き換え保存性)の点でも優れた情報記録媒体が得られる。

【0035】本発明の情報記録媒体は、2つ以上の記録層を有するものであってよい。そのような情報記録媒体は、例えば、基板の一方の表面の側に、2つの記録層が誘電体層および中間層等を介して積層された、片面2層構造を有するものである。片面2層構造の情報記録媒体は、片側から光を照射して、2つの記録層に情報を記録するものである。この構造によれば、記録容量を大きくすることが可能となる。あるいは、本発明の情報記録媒体は、基板の両方の面に記録層が形成されたものであってよい。

【0036】本発明の情報記録媒体において、記録層の膜厚は15nm以下であることが望ましい。15nmを超えると、記録層に加えられた熱が面内に拡散し、厚さ方向に拡散しにくくなる。

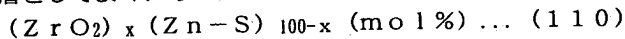
【0037】本発明の情報記録媒体は、基板の一方の表面に、第1の誘電体層、記録層、第2の誘電体層、および反射層がこの順に形成された構成を有するものであってよい。この構成を有する情報記録媒体は、光の照射により記録される媒体である。本明細書において、「第1の誘電体層」とは、入射される光に対してより近い位置にある誘電体層をいい、「第2の誘電体層」とは、入射される光に対してより遠い位置にある誘電体層をいう。

即ち、照射される光は、第1の誘電体層から、記録層を経由して、第2の誘電体層に到達する。この構成の情報記録媒体は、例えば、波長660nm付近のレーザ光で記録再生する場合に用いられる。

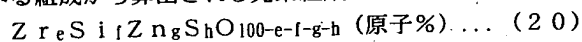
【0038】本発明の情報記録媒体がこの構成を有する場合、第1の誘電体層および第2の誘電体層のうち少なくとも1つの誘電体層が、上記Zr-Zn-S-O系材料層（具体的には、上記式(1)、(11)、(2)、(21)および(22)で表される材料のいずれか1つから実質的に成る層）である。好ましくは、両方の誘電体層が、上記Zr-Zn-S-O系材料層である。その場合、両方の誘電体層は、同一組成の層としてよく、あるいは異なる組成の層としてよい。

【0039】本発明の情報記録媒体は、基板の一方の表面に、反射層、第2の誘電体層、記録層、および第1の誘電体層がこの順に形成された構成を有するものであってよい。この構成は、光が入射する基板の厚さを薄くする必要がある場合に採用される。具体的には、波長405nm付近の短波長のレーザ光で記録再生する場合に、対物レンズの開口数NAを例えば0.85と大きくして、焦点位置を浅くする場合に、この構成の情報記録媒体が使用される。このような波長および開口数NAを使用するには、光が入射する基板の厚さを、例えば60~120μm程度にする必要がある。そのような薄い基板の表面には、層を形成することが困難である。したがって、この構成の情報記録媒体は、光が入射されない基板を支持体として、その一方の表面に反射層等を順次形成することにより形成されたものとして特定される。

【0040】本発明の情報記録媒体がこの構成を有する場合、第1の誘電体層および第2の誘電体層のうち少なくとも1つの誘電体層が、上記Zr-Zn-S-O系材料層である。好ましくは、両方の誘電体層が、上記Zr-Zn-S-O系材料層である。その場合、両方の誘電体層は、同一組成の層としてよく、あるいは異なる組成*



(式中、xは50≤x≤80である)で表される材料から実質的に成るものを使用してよい。これは、スパッタリングターゲットの組成を、ZrO₂とZn-Sの割合で表した式に相当する。このようにスパッタリングターゲットを特定しているのは、通常、Zr、Zn、SおよびOを含む材料から成るスパッタリングターゲットは、この2つの成分の組成が表示されて販売されていることによる。また、発明者は、市販のスパッタリングターゲットのX線マイクロアナライザーで分析して得た元素組成が、表示されている組成から算出される元素組成と略*



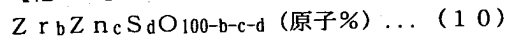
(式中、e、f、gおよびhはそれぞれ、3≤e≤27、1<f≤20、5≤g≤27、g≤h≤2g<40の範囲内にあり、且つ40≤e+f+g+h≤80である)で表される材料から実質的に成るものを用いてよ

*の層としてよい。

【0041】本発明はまた、本発明の情報記録媒体を製造する方法として、上述したZr-Zn-S-O系材料層を、スパッタリング法で形成する工程を含む製造方法を提供する。スパッタリング法によれば、スパッタリングターゲットの組成と略同じ組成を有するZr-Zn-S-O系材料層を形成できる。したがって、この製造方法によれば、スパッタリングターゲットを適切に選択することにより、所望の組成のZr-Zn-S-O系材料層を容易に形成できる。

【0042】具体的には、スパッタリングターゲットとして、下記の式(10)：

【化16】



(式中、b、cおよびdはそれぞれ、11≤b≤30、5≤c≤27、c≤d≤2c<40の範囲内にあり、且つ40≤b+c+d≤80である)で表される材料から実質的に成るものを使用できる。式(10)は、後述する式(110)で表される材料を元素組成で表した式に相当する。したがって、このターゲットによれば、上記式(10)で表される材料から実質的に成る層を形成することができる。

【0043】スパッタリングによる形成される層の元素組成は、スパッタリング装置、スパッタリング条件、およびスパッタリングターゲットの寸法等によって、スパッタリングターゲットの元素組成と異なる場合がある。そのような差異が、上記式(10)で表される材料から成るスパッタリングターゲットを使用した場合に生じるとしても、形成される層の元素組成は、少なくとも上記式(1)で表されるものとなる。

【0044】本発明の情報記録媒体の製造方法においては、スパッタリングターゲットとして、式(110)：

【化17】

*等しくなることを(即ち、組成表示(公称組成)が適正であることを確認している。したがって、このスパッタリングターゲットによれば、式(11)で表される材料から実質的に成る層が形成される。

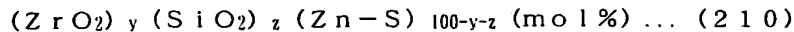
【0045】本発明の情報記録媒体の製造方法においては、Siを含むZr-Zn-S-O系材料層を形成するために、スパッタリングターゲットとして、式(20)：

【化18】

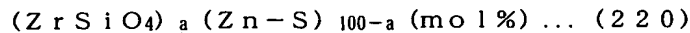
い。このスパッタリングターゲットを使用すれば、式(21)または式(2)で表される材料から実質的に成る層が形成される。

【0046】本発明の情報記録媒体の製造方法において

は、スパッタリングターゲットとして、式(210):*



(式中、yおよびzはそれぞれ、 $20 \leq y \leq 70$ 、および $10 \leq z \leq 50$ の範囲内にあり、且つ $50 \leq y+z \leq 80$ である)で表される材料から実質的に成るものを使用してよい。このようにスパッタリングターゲットを特定しているのは、Zr、Zn、Si、SおよびOを含む材料から成るスパッタリングターゲットが、通常、ZrO₂、SiO₂、およびZn-Sの組成が表示されて、販売されていることによる。発明者らは、式(210)の



(式中、aは、 $33 \leq a \leq 67$ の範囲内にある)で表される材料から実質的に成るものである。このスパッタリングターゲットによれば、式(22)で示される材料から実質的に成る層が形成される。

【0048】上記式(10)、(110)、(20)、(210)および(220)は、いずれも $1 \leq (S \text{ の原子数}) / (Zn \text{ の原子数}) \leq 2$ の関係を満たす。したがって、これらの式で表される材料から実質的に成るスパッタリングターゲットを使用すれば、 $1 \leq (S \text{ の原子数}) / (Zn \text{ の原子数}) \leq 2$ の関係にある、Zr-Zn-S-O系材料層が形成される。

【0049】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しながら説明する。以下の実施の形態は例示的なものであり、本発明は以下の実施形態に限定されない。

【0050】(実施の形態1)本発明の実施の形態1として、レーザ光を用いて情報の記録および再生を実施する、光情報記録媒体の一例を説明する。図1に、その光情報記録媒体の一部断面を示す。

【0051】図1に示す情報記録媒体25は、基板1の一方の表面に、第1の誘電体層2、記録層4、第2の誘電体層6、光吸収補正層7、および反射層8がこの順に形成され、さらに接着層9でダミー基板10が接着された構成を有する。この構成の情報記録媒体は、波長660nm付近の赤色域のレーザビームで記録再生する、4.7GB/DVD-RAMとして使用できる。この構成の情報記録媒体には、基板1側からレーザ光12が入射され、それにより情報の記録及び再生が実施される。情報記録媒体25は、第1の界面層103および第2の界面層105を有していない点において図9に示す従来の情報記録媒体31と相違する。

【0052】実施の形態1においては、第1の誘電体層2および第2の誘電体層6がともに、Zr-Zn-S-O系材料層である。

【0053】一般に、誘電体層の材料には、1)透明であること、2)融点が高く、記録の際に熔融しないこと、および3)カルコゲナイド材料である記録層との密

*【化19】

※成表示(即ち、公称組成)が適正であることを確認している。したがって、このスパッタリングターゲットによれば、式(21)で表される材料から実質的に成る層が形成される。

【0047】上記式(210)で示されるスパッタリングターゲットは、ZrO₂とSiO₂を略等しい割合で含むものであってよい。その場合、スパッタリングターゲットは、式(220):

【化20】

着性が良好であることが要求される。透明であることは、基板1側から入射されたレーザ光12を通過させて記録層4に到達させるために必要な特性である。この特性は、特に入射側の第1の誘電体層に要求される。高い融点は、ピークパワーレベルのレーザ光を照射したときに、誘電体層の材料が記録層に混入しないことを確保するために必要な特性である。誘電体層の材料が記録層に混入すると、繰り返し書き換え性能が著しく低下する。カルコゲナイド材料である記録層との密着性が良好であることは、情報記録媒体の信頼性を確保するために必要な特性である。さらに、誘電体層の材料は、得られる情報記録媒体が、従来の情報記録媒体(即ち、Zn-S-20mol%SiO₂から成る誘電体層と記録層との間に界面層が位置する媒体)と同等かそれ以上の記録感度を有するように選択する必要がある。

【0054】Zr-Zn-S-O系材料層は、ZrO₂とZn-Sの混合物から実質的に成る層であることが好ましい。ZrO₂は、透明で、高い融点(約2700℃)を有し、且つ酸化物の中では熱伝導率が低い材料である。Zn-Sは、カルコゲナイド材料である記録層との密着性が良い。したがって、この2種類の成分の混合物を含む層を第1および第2の誘電体層2および6とし、これらを図示するように記録層4と接するように形成することによって、繰り返し書き換え性能に優れ、且つ記録層と誘電体層との間の密着性が良好である、情報記録媒体25を実現し得る。ZrO₂とZn-Sの混合物は、上記式(11)、即ち、 $(ZrO_2)_x(Zn-S)_{100-x} \text{ (mol\%)}$ で表される。ZrO₂の含有量(即ち、X)は、繰り返し書き換え性能を確保するために、50mol%以上であることが好ましい。また、記録層との密着性を確保するために、Zn-Sの含有量は20mol%以上であることが好ましい。したがって、Xは50以上80以下の範囲内にあることが好ましい。さらに、前述したようにZn-Sは、Sの原子数/Znの原子数が1以上2以下である化合物である。

【0055】第1および第2の誘電体層2および6は、Siを含むZr-Zn-S-O系材料層であってよい。Siを含むZr-Zn-S-O系材料層は、ZrO₂、

17

Zn-SおよびSiO₂の混合物から実質的に成っていることが好ましい。この混合物は、上記式(21)、即ち、 $(ZrO_2)_Y(SiO_2)_Z(Zn-S)_{100-Y-Z}$

(mol%)で表される。この式において、YおよびZはそれぞれ、 $20 \leq Y \leq 70$ 、 $10 \leq Z \leq 50$ の範囲内にあり、 $50 \leq Y+Z \leq 80$ である。

【0056】SiO₂を含むZr-Zn-S-O系材料層は、情報記録媒体の記録感度を高める。また、SiO₂の割合を調整することにより、記録感度を調整することが可能となる。SiO₂によって記録感度を高くするためには、混合物中のSiO₂の含有量は、少なくとも10mol%以上であることが好ましい。一方、SiO₂の含有量が多いと記録層4との密着性が悪くなるため、SiO₂の含有量は50mol%以下であることが好ましい。ZrO₂およびZn-Sが奏する機能は、先に説明したとおりであり、適切な割合で混合されることにより、情報記録媒体の性能を適切なものとする。ZrO₂-SiO₂-(Zn-S)混合物の場合、記録層との密着性を確保するために、(Zn-S)は20mol%以上含まれることが好ましい。また、記録層4へのSの拡散が生じないように、(Zn-S)の含有量は50mol%以下であることが好ましい。したがって、式(21)において、Y+Zの範囲は、50以上80以下であることが好ましい。

【0057】上記SiO₂を含むZr-Zn-S-O系材料層は、ZrO₂とSiO₂を略等しい割合で含んでもよい。その場合、ZrO₂とSiO₂は、ZrSiO₄を形成していることが好ましい。ZrSiO₄が形成されている混合物は、上記式(22)、即ち、 $(ZrSiO_4)_A(Zn-S)_{100-A}$ (mol%)で表される。この式において、Aは、 $33 \leq A \leq 67$ の範囲内にある。

【0058】ZrSiO₄は、透明で、高い融点(約2550℃)を融し、且つ酸化物の中では熱伝導率が低い材料である。したがって、このZrSiO₄と、記録層との密着性が良好なZn-Sとの組み合わせから成る層を、第1誘電体層2および/または第2誘電体層6とし、記録層4と接するように配置することによって、繰り返し書き換え性能に優れ、且つ記録層と誘電体層との間の密着性が良好である、情報記録媒体25を実現できる。良好な繰り返し書き換え性能を確保するために、ZrSiO₄-(Zn-S)中のZrSiO₄含有量は33mol%以上であることが好ましい。良好な密着性を確保するために、Zn-S含有量は33mol%以上が好ましい。したがって、上記式(22)において、Aは $33 \leq A \leq 67$ の範囲内にあることが好ましい。

【0059】さらに、上記Zr-Zn-S-O系材料層において、Sの原子数はZnの原子数より多くてもよい。その場合、Sの原子数はZnの原子数の2倍以下であることが好ましい。Sの原子数が多いほど、記録層とZr-Zn-S-O系材料層との密着性が良好になる傾

18

向にある。これは、Znと結合しない余剰なSが、記録層と当該層との密着性を向上させる役割をしているためであると考えられる。一方、Sの原子数が多くなるほど、より多くのSが記録層へ拡散するため、記録層の結晶化性能が低下する、または光学的な変化(|R_c-R_a|)が小さくなる。したがって、(Sの原子数)/(Znの原子数)の比は、記録層への密着性と、Sの記録層への拡散の度合いとを考慮して選択する必要がある。

【0060】なお、酸化物硫化物混合誘電体層の組成は、例えばX線マイクロアナライザー(XMA)やラザフォード後方散乱(RBS)により測定することができ、構造は、例えばX線回折により分析することができる。

【0061】組成を分析すると、含まれる各々の元素の原子%が得られる。例えば、式(11)で表される材料において、(Sの原子数)/(Znの原子数)=1であり、X=50の場合、元素組成は、およそZr₂₀O₄₀Zn₂₀S₂₀(原子%)となる。また、(Sの原子数)/(Znの原子数)=2であり、X=80である場合、組成は、元素組成は、およそZr_{26.7}O_{53.3}Zn_{6.7}S_{13.3}(原子%)となる。この元素組成は、いずれも、式(1)のB、C、DおよびB+C+Dの範囲を満たす。

【0062】また、式(21)で表される材料において、(Sの原子数)/(Znの原子数)=1であり、且つY=20、Z=30である場合、元素組成は、およそZr₈S₁₂O₄₀Zn₂₀S₂₀(原子%)となる。また、(Sの原子数)/(Znの原子数)=2であり、且つY=70、Z=10である場合、元素組成は、およそZr_{23.3}S_{13.3}O_{53.3}Zn_{6.7}S_{13.4}(原子%)となる。これらの組成は、いずれも、式(2)のE、F、GおよびH、ならびにE+F+G+Hの範囲を満たす。

【0063】式(22)で表される材料において、(Sの原子数)/(Znの原子数)=1であり、且つA=33である場合、元素組成は、およそZr_{9.9}S_{9.9}O_{39.8}Zn_{20.2}S_{20.2}(原子%)となる。また、(Sの原子数)/(Znの原子数)=2であり、且つA=67の場合、元素組成は、およそZr_{13.4}S_{13.4}O_{53.4}Zn_{6.6}S_{13.2}(原子%)となる。

【0064】第1の誘電体層2および第2の誘電体層6は、各々の光路長(即ち、誘電体層の屈折率nと誘電体層の膜厚dとの積nd)を変えることにより、結晶相の記録層4の光吸収率A_c(%)と非晶質相の記録層4の光吸収率A_a(%)、記録層4が結晶相であるときの情報記録媒体25の光反射率R_c(%)と記録層4が非晶質相であるときの情報記録媒体25の光反射率R_a(%)、記録層4が結晶相である部分と非晶質相である部分の情報記録媒体25の光の位相差Δφを調整する機能を有する。記録マークの再生信号振幅を大きくして、信号品質を上げるためには、反射率差(|R_c-R_a|)

1) または反射率比 (R_c/R_a) が大きいことが望ましい。また、記録層4がレーザ光を吸収するように、 A_c および A_a も大きいことが望ましい。これらの条件を同時に満足するように第1の誘電体層2および第2の誘電体層6の光路長を決定する。それらの条件を満足する光路長は、例えばマトリクス法 (例えば久保田広著「波動光学」岩波新書、1971年、第3章を参照) に基づく計算によって正確に決定することができる。

【0065】上記において説明した、 $Zr-Zn-S-O$ 系材料は、その組成に応じて異なる屈折率を有する。10 上記式(11)で表される材料は、2.3~2.4の屈折率を有し、上記式(21)で表される材料は、1.8~2.4の屈折率を有し、上記式(22)で表される材料は、1.8~2.1の屈折率を有する。誘電体層の屈折率を n 、膜厚を d (nm)、レーザ光12の波長を λ (nm)とした場合、光路長 nd は、 $nd=a\lambda$ で表される。ここで、 a は正の数とする。情報記録媒体25の記録マークの再生信号振幅を大きくして信号品質を向上させるには、例えば、 $15\% \leq R_c$ かつ $R_a \leq 2\%$ であることが好ましい。また、書き換えによるマーク歪みを無くす又は小さくするには、 $1.1 \leq A_c/A_a$ であることが好ましい。これらの好ましい条件が同時に満たされるように第1の誘電体層2および第2の誘電体層6の光路長 ($a\lambda$) を、マトリクス法に基づく計算により正確に求めた。得られた光路長 ($a\lambda$)、ならびに入および n から、誘電体層の厚さ d を求めた。その結果、第1の誘電体層2の厚さは、好ましくは100nm~200nmであり、より好ましくは130nm~170nmであることがわかった。また、第2の誘電体層6の厚さは、好ましくは、20nm~70nmであり、より好ましくは、30nm~60nmであることが判った。20

【0066】基板1は、通常、透明な円盤状の板である。誘電体層および記録層等を形成する側の表面には、レーザ光を導くための案内溝が形成されていてもよい。案内溝を基板に形成した場合、基板の断面を見ると、グループ部とランド部とが形成される。グループ部は2つの隣接するランド部の間に位置するともいえる。したがって、案内溝が形成された表面は、側壁でつながれた頂面と底面とを有することとなる。本明細書において、底面を「グループ面」と呼び、頂面を「ランド面」と呼ぶ。したがって、図1~図6において、面23はグループ面に相当し、面24はランド面に相当する。レーザ光12の方向において、グループ面は常にレーザ光12に近い側にあり、ランド面は常にレーザ光から遠い側にある。記録マークは、記録層において、グループ面に相当する記録層の表面に記録されるか (グループ記録)、ランド面に相当する記録層の表面に記録されるか (ランド記録)、あるいはグループおよびランド両方の面に相当する記録層の表面に記録される (ランド-グループ記録)。図1に示す態様において基板1のグループ面23 50

とランド面24の段差は、40nm~60nmであることが好ましい。後述する図2、図3および図6に示す態様の情報記録媒体を構成する基板1においても、グループ面23とランド面24との段差はこの範囲であることが好ましい。また、層を形成しない側の表面は、平滑であることが望ましい。基板1の材料として、ポリカーボネート、アモルファスポリオレフィンもしくはPMMAのような樹脂、またはガラスを挙げることができる。成形性、価格、および機械強度を考慮すると、ポリカーボネートが好ましく使用される。図示した形態において、基板1の厚さは、0.5~0.7mm程度である。

【0067】記録層4は、光の照射または電氣的エネルギーの印加によって、結晶相と非晶質相との間で相変態を起こし、記録マークが形成される層である。相変態が可逆的であれば、消去や書き換えを行うことができる。可逆的相変態材料としては、高速結晶化材料である、 $Ge-Sb-Te$ もしくは $Ge-Sn-Sb-Te$ を用いることが好ましい。具体的には、 $Ge-Sb-Te$ の場合、 $GeTe-Sb_2Te_3$ 擬二元系組成であることが好ましく、その場合、 $4Sb_2Te_3 \leq GeTe \leq 25Sb_2Te_3$ であることが好ましい。 $GeTe < 4Sb_2Te_3$ の場合、記録前後の反射光量の変化が小さく、読み出し信号の品質が低下する。 $25Sb_2Te_3 < GeTe$ の場合、結晶相と非晶質相間の体積変化が大きく、繰り返し書き換え性能が低下する。 $Ge-Sn-Sb-Te$ は、 $Ge-Sb-Te$ よりも結晶化速度が速い。 $Ge-Sn-Sb-Te$ は、例えば、 $GeTe-Sb_2Te_3$ 擬二元系組成の Ge の一部を Sn で置換したものである。記録層4において、 Sn の含有量は、20原子%以下であることが好ましい。20原子%を越えると、結晶化速度が速すぎて、非晶質相の安定性が損なわれ、記録マークの信頼性が低下する。 Sn の含有量は記録条件に合わせて調整することができる。

【0068】また、記録層4は、 $Ge-Bi-Te$ 、 $Ge-Sn-Bi-Te$ 、 $Ge-Sb-Bi-Te$ 、または $Ge-Sn-Sb-Bi-Te$ のような Bi を含む材料で形成することもできる。 Bi は Sb よりも結晶化しやすい。したがって、 Sb の少なくとも一部を Bi で置換することによっても、記録層の結晶化速度を向上させることができる。

【0069】 $Ge-Bi-Te$ は、 $GeTe$ と Bi_2Te_3 の混合物である。この混合物においては、 $8Bi_2Te_3 \leq GeTe \leq 25Bi_2Te_3$ であることが好ましい。 $GeTe < 8Bi_2Te_3$ の場合、結晶化温度が低下し、記録保存性が劣化しやすくなる。 $25Bi_2Te_3 < GeTe$ の場合、結晶相と非晶質相間の体積変化が大きく、繰り返し書き換え性能が低下する。

【0070】 $Ge-Sn-Bi-Te$ は、 $Ge-Bi-Te$ の Ge の一部を Sn で置換したものに相当する。 Sn の置換濃度を調整して、記録条件に合わせて結晶化速

21

度を制御することが可能である。Sn置換は、Bi置換と比較して、記録層の結晶化速度の微調整により適している。記録層において、Snの含有量は10原子%以下であることが好ましい。10原子%を越えると、結晶化速度が速くなりすぎるために、非晶質相の安定性が損なわれ、記録マークの保存性が低下する。

【0071】Ge-Sn-Sb-Bi-Teは、Ge-Sb-TeのGeの一部をSnで置換し、さらにSbの一部をBiで置換したものに相当する。これは、GeTe、SnTe、Sb₂Te₃およびBi₂Te₃の混合物に相当する。この混合物においては、Sn置換濃度とBi置換濃度を調整して、記録条件に合わせて結晶化速度を制御することが可能である。Ge-Sn-Sb-Bi-Teにおいては、 $4(Sb-Bi)_2Te_3 \leq (Ge-Sn)Te \leq 25(Sb-Bi)_2Te_3$ であることが好ましい。 $(Ge-Sn)Te < 4(Sb-Bi)_2Te_3$ の場合、記録前後の反射光量の変化が小さく、読み出し信号品質が低下する。 $25(Sb-Bi)_2Te_3 < (Ge-Sn)Te$ の場合、結晶相と非晶質相間の体積変化が大きく、繰り返し書き換え性能が低下する。また、記録層において、Biの含有量は10原子%以下であることが好ましく、Snの含有量は20原子%以下であることが好ましい。BiおよびSnの含有量がそれぞれこの範囲内にあれば、良好な記録マークの保存性が得られる。

【0072】可逆的に相変態を起こす材料としては、その他に、Ag-In-Sb-Te、Ag-In-Sb-Te-Ge、Sbを70原子%以上含むGe-Sb-Teが挙げられる。

【0073】非可逆的相変態材料としては、日本国特許公報平7-25209公報（特許第2006849号）に開示されるように、TeO_x+α（αはPd、Ge等である）を用いることが好ましい。記録層が非可逆的相変態材料である情報記録媒体は、記録が一度だけ可能である、いわゆるライトワンスタイプのものである。そのような情報記録媒体においても、記録時の熱により誘電体層中の原子が記録層中に拡散して、信号の品質を低下させるという問題がある。したがって、本発明は、書き換え可能な情報記録媒体だけでなく、ライトワンスタイプの情報記録媒体にも好ましく適用される。

【0074】記録層4は、前述のように、その厚さが15nm以下であることが好ましく、12nm以下であることがより好ましい。

【0075】光吸収補正層7は、前述のように、記録層4が結晶状態であるときの光吸収率A_cと非晶質状態であるときの光吸収率A_aの比A_c/A_aを調整し、書き換え時にマーク形状が歪まないようにする働きがある。光吸収補正層7は、屈折率が高く、且つ適度に光を吸収する材料で形成されることが好ましい。例えば、屈折率nが3以上6以下、消衰係数kが1以上4以下である材料を用いて、光吸収補正層7を形成できる。具体的

22

は、Ge-Cr、およびGe-Mo等の非晶質のGe合金、Si-Cr、Si-Mo、およびSi-W等の非晶質のSi合金、Te化物、ならびにTi、Zr、Nb、Ta、Cr、Mo、W、SnTe、およびPbTe等の結晶性の金属、半金属及び半導体材料から選択される材料を使用することが好ましい。光吸収補正層7の膜厚は、20nm～80nmであることが好ましく、30nm～50nmであることがより好ましい。

【0076】反射層8は、光学的には記録層4に吸収される光量を増大させ、熱的には記録層4で生じた熱を速やかに拡散させて記録層4を急冷し、非晶質化し易くする機能を有する。さらに、反射層8は、記録層4および誘電体層2および6を含む多層膜を使用環境から保護する。反射層8の材料としては、例えば、Al、Au、Ag、およびCu等の熱伝導率の高い単体金属材料が挙げられる。反射層8は、その耐湿性を向上させる目的で、ならびに／あるいは熱伝導率または光学特性（例えば、光反射率、光吸収率または光透過率）を調整する目的で、上記の金属材料から選択される1つまたは複数の元素に、他の1つまたは複数の元素を添加した材料を使用して形成してよい。具体的には、Al-Cr、Al-Ti、Ag-Pd、Ag-Pd-Cu、Ag-Pd-Ti、またはAu-Cr等の合金材料を用いることができる。これらの材料は何れも耐食性に優れ且つ急冷機能を有する優れた材料である。同様の目的は、反射層8を2以上の層で形成することによっても達成され得る。反射層8の厚さは50～180nmであることが好ましく、60nm～100nmであることがより好ましい。

【0077】図示した情報記録媒体25において、接着層9は、ダミー基板10を反射層8に接着するために設けられる。接着層9は、耐熱性及び接着性の高い材料、例えば、紫外線硬化性樹脂等の接着樹脂を用いて形成してよい。具体的には、アクリル樹脂を主成分とする材料またはエポキシ樹脂を主成分とする材料で、接着層9を形成してよい。また、必要に応じて、接着層9を形成する前に、紫外線硬化性樹脂よりなる、厚さ5～20μmの保護層を反射層8の表面に設けてもよい。接着層9の厚さは好ましくは15～40μmであり、より好ましくは20～35μmである。

【0078】ダミー基板10は、情報記録媒体25の機械的強度を高めるとともに、第1の誘電体層2から反射層8までの積層体を保護する。ダミー基板10の好ましい材料は、基板1の好ましい材料と同じである。ダミー基板10を貼り合わせた情報記録媒体25において、機械的な反り、および歪み等が発生しないように、ダミー基板10と基板1は、実質的に同一材料で形成され、同じ厚さを有することが好ましい。

【0079】実施の形態1の情報記録媒体は、1つの記録層を有する片面構造ディスクである。本発明の情報記録媒体は、2つの記録層を有してよい。例えば、実施の

23

形態1において反射層8まで積層したものを、反射層8同士を対向させて、接着層を介して貼り合わせることに
 によって、両面構造の情報記録媒体が得られる。この場
 合、2つの積層体の貼り合わせは、接着層を遅効性樹脂
 で形成し、圧力と熱の作用を利用して実施する。反射層
 8の上に保護層を設ける場合には、保護層まで形成した
 積層体を、保護層同士を対向させて貼り合わせることに
 より、両面構造の情報記録媒体を得る。

【0080】続いて、実施の形態1の情報記録媒体25
 を製造する方法を説明する。情報記録媒体25は、案内
 溝（グループ面23とランド面24）が形成された基板
 1を成膜装置に配置し、基板1の案内溝が形成された表
 面に第1の誘電体層2を成膜する工程（工程a）、記録
 層4を成膜する工程（工程b）、第2の誘電体層6を成
 膜する工程（工程c）、光吸収補正層7を成膜する工程
 （工程d）および反射層8を成膜する工程（工程e）を
 順次実施し、さらに、反射層8の表面に接着層9を形成
 する工程、およびダミー基板10を貼り合わせる工程を
 実施することにより、製造される。以下の説明を含む本
 明細書において、各層に関して、「表面」というとき
 は、特に断りのない限り、各層が形成されたときの露出
 している表面（厚さ方向に垂直な表面）を指すものとす
 る。

【0081】最初に、基板1の案内溝が形成された面
 に、第1の誘電体層2を成膜する工程aを実施する。工
 程aは、スパッタリングにより実施される。スパッタリ
 ングは、高周波電源を用いて、Arガス雰囲気中または
 Arガスと酸素との混合ガス雰囲気中で実施する。

【0082】工程aで使用されるスパッタリングターゲ
 ットとしては、上記の式(110)、即ち、 $(ZrO_2)_x(Zn-S)_{100-x}$ (mol%)で表され、x
 が、 $50 \leq x \leq 80$ の範囲内にある材料から実質的に成
 るターゲットを使用できる。このターゲットによれば、
 上記式(11)で表される材料から実質的に成る層が形
 成される。

【0083】あるいは、スパッタリングターゲットは、
 上記の式(210)、即ち、 $(ZrO_2)_y(SiO_2)_z(Zn-S)_{100-y-z}$ (mol%)で表され、y
 およびzがそれぞれ、 $20 \leq y \leq 70$ 、および $10 \leq z \leq 50$ の範囲内にあり、且つ $50 \leq y+z \leq 80$ である
 材料から実質的に成るターゲットを使用できる。このタ
 ーゲットによれば、上記式(21)で表される材料から
 実質的に成る層が形成される。

【0084】あるいは、スパッタリングターゲットは、
 上記の式(220)、即ち、 $(ZrSiO_4)_a(Zn-S)_{100-a}$ (mol%)で表され、aが $33 \leq a \leq 67$
 の範囲内にある材料から実質的に成るものであってよ
 い。このターゲットによれば、式(22)で表される材
 料から実質的に成る層が形成される。

【0085】次に、工程bを実施して、第1の誘電体層

24

2の表面に、記録層4を成膜する。工程bもまた、スパ
 ッタリングにより実施される。スパッタリングは、直流
 電源を用いて、Arガス雰囲気中、またはArガスとN
 2ガスの混合ガス雰囲気中で実施する。スパッタリング
 ターゲットは、Ge-Sb-Te、Ge-Sn-Sb-
 Te、Ge-Bi-Te、Ge-Sn-Bi-Te、G
 e-Sb-Bi-Te、Ge-Sn-Sb-Bi-T
 e、Ag-In-Sb-TeおよびSb-Teのうち、
 いずれか1つの材料を含むものを使用する。成膜後の記
 録層4は非晶質状態である。

【0086】次に、工程cを実施して、記録層4の表面
 に、第2の誘電体層6を成膜する。工程cは、工程aと
 同様に実施される。第2の誘電体層6は、第1の誘電体
 層2とは、異なる材料から成るスパッタリングターゲッ
 トを用いて形成してよい。

【0087】次に、工程dを実施して、第2の誘電体層
 6の表面に、光吸収補正層7を成膜する。工程dにおい
 ては、直流電源または高周波電源を用いて、スパッタリ
 ングを実施する。スパッタリングターゲットとして、G
 e-Cr、およびGe-Mo等の非晶質Ge合金、Si
 -CrおよびSi-Mo等の非晶質Si合金、Te化
 物、ならびにTi、Zr、Nb、Ta、Cr、Mo、
 W、SnTe、およびPbTe等の結晶性の金属、半金
 属、および半導体材料から選択される材料から成るもの
 を用いる。スパッタリングは、一般には、Arガス雰
 囲気中で実施する。

【0088】次に、工程eを実施して、光吸収補正層7
 の表面に、反射層8を成膜する。工程eはスパッタリ
 ングにより実施される。スパッタリングは、直流電源ま
 たは高周波電源を用いて、Arガス雰囲気中で実施する。
 スパッタリングターゲットとしては、Al-Cr、Al
 -Ti、Ag-Pd、Ag-Pd-Cu、Ag-Pd-
 Ti、またはAu-Cr等の合金材料より成るものを使
 用できる。

【0089】上記のように、工程a～eは、いずれもス
 パッタリング工程である。したがって、工程a～eは、
 1つのスパッタリング装置内において、ターゲットを順
 次変更して連続的に実施してよい。あるいは、工程a～
 eはそれぞれ独立したスパッタリング装置を用いて実施
 してよい。

【0090】反射層8を成膜した後、第1誘電体層2か
 ら反射層8まで順次積層した基板1をスパッタリング装
 置から取り出す。それから、反射層8の表面に、紫外線
 硬化性樹脂を例えばスピンコート法により塗布する。塗
 布した紫外線硬化性樹脂に、ダミー基板10を密着させ
 て、紫外線をダミー基板10側から照射して、樹脂を硬
 化させ、貼り合わせ工程を終了させる。

【0091】貼り合わせ工程が終了した後は、必要に応
 じて初期化工程を実施する。初期化工程は、非晶質状態
 である記録層4を、例えば半導体レーザを照射して、結

25

晶化温度以上に昇温して結晶化させる工程である。初期化工程は貼り合わせ工程の前に実施してもよい。このように、工程a～e、接着層の形成工程、およびダミー基板の貼り合わせ工程を順次実施することにより、実施の形態1の情報記録媒体25を製造することができる。

【0092】（実施の形態2）本発明の実施の形態2として、レーザ光を用いて情報の記録および再生を実施する、光情報記録媒体の別の例を説明する。図2に、その光情報記録媒体の一部断面を示す。

【0093】図2に示す情報記録媒体26は、基板1の一方の表面に、第1の誘電体層2、記録層4、第2の界面層105、第2の誘電体層106、光吸収補正層7、および反射層8がこの順に形成され、さらに接着層9でダミー基板10が接着された構成を有する。図2に示す情報記録媒体26は、第1の界面層103を有していない点において、図9に示す従来の情報記録媒体31と相違する。また、情報記録媒体26は、記録層4の上に第2の界面層105を介して第2の誘電体層106が積層されている点において、図1に示す実施の形態1の情報記録媒体25と相違する。情報記録媒体26において、第1の誘電体層2が、実施の形態1と同様に、 $Zr-Zn-S-O$ 系材料層である。その他、図2において、図1で使用した符号と同じ符号は、同じ要素を表し、図1を参照して説明した材料および方法で形成されるものである。したがって、図1に関連して既に説明した要素については、その詳細な説明を省略する。

【0094】この形態の情報記録媒体26は、第2の誘電体層106を、従来の情報記録媒体で使用されていた $ZnS-20mol\%SiO_2$ で形成した構成に相当する。したがって、第2の界面層105は、繰り返しの記録により第2の誘電体層106と記録層4との間で生じる物質移動を防止するために設けられる。第2の界面層105は、 $Si-N$ 、 $Al-N$ 、 $Zr-N$ 、 $Ti-N$ 、 $Ge-N$ 、 $Cr-N$ もしくは $Ta-N$ 等の窒化物またはこれらを含む窒化酸化物、または Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 HfO_2 、 SiO_2 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 もしくは ZrO_2 等の酸化物、炭素、または SiC 等の炭化物、または LaF_3 等のフッ化物で形成される。あるいは、これらの化合物を混合した、 $Ge-Cr-N$ 、 $ZrO_2-Cr_2O_3$ 、 ZrO_2-SiO_2-C 、 $ZrO_2-SiO_2-Cr_2O_3$ 、 $ZrO_2-SiO_2-Cr_2O_3-LaF_3$ 、 $HfO_2-SiO_2-Cr_2O_3$ 、 $Ta_2O_5-Cr_2O_3$ 、または $Ta_2O_5-Cr_2O_3-LaF_3$ 等を用いることもできる。あるいは、第2の界面層105は、 $Zr-Zn-S-O$ 系材料層であってもよい。界面層の厚さは1～10nmであることが好ましく、2～5nmであることがより好ましい。界面層の厚さが大きいと、基板1の表面に形成された第1の誘電体層2から反射層8までの積層体の光反射率および光吸収率が変化して、記録消去性能に影響を与える。

26

【0095】続いて、実施の形態2の情報記録媒体26を製造する方法を説明する。情報記録媒体26は、基板1の案内溝が形成された表面に第1の誘電体層2を成膜する工程（工程a）、記録層4を成膜する工程（工程b）、第2の界面層105を成膜する工程（工程f）、第2の誘電体層106を成膜する工程（工程g）、光吸収補正層7を成膜する工程（工程d）および反射層8を成膜する工程（工程e）を順次実施し、さらに反射層8の表面に接着層9を形成する工程、およびダミー基板10を貼り合わせる工程を実施することにより、製造される。工程a、b、d、およびeは、実施の形態1に関連して説明したとおりであるから、ここではその説明を省略する。以下、実施の形態1の情報記録媒体の製造において実施されない工程のみ、説明する。

【0096】工程fは、記録層4を形成した後で実施され、記録層4の表面に第2の界面層105を成膜する工程である。工程fにおいても、スパッタリングが実施される。工程fは、高周波電源を使用し、 Ge を含むスパッタリングターゲットを用いて、 Ar ガスと N_2 ガスの混合ガス雰囲気中で実施する、反応性スパッタリング工程であってよい。この反応性スパッタリングによれば、 $Ge-N$ を含む界面層が記録層4の表面に形成される。あるいは、工程fにおいては、高周波電源を使用し、 ZrO_2 を含むスパッタリングターゲットを用いて、 Ar ガス雰囲気中でスパッタリングを実施し、それにより、 ZrO_2 を含む界面層を形成してよい。あるいは、工程fにおいては、高周波電源を使用し、 $ZrO_2-SiO_2-Cr_2O_3$ を含むスパッタリングターゲットを用いて、 Ar ガス雰囲気中でスパッタリングを実施し、それにより、 $ZrO_2-SiO_2-Cr_2O_3$ を含む界面層を形成してよい。あるいは、工程fにおいては、高周波電源を使用し、 LaF_3 を含むスパッタリングターゲットを用いて、 Ar ガス雰囲気中でスパッタリングを実施し、それにより、 LaF_3 を含む界面層を形成してよい。

【0097】次に、工程gを実施して、第2の界面層105の表面に、第2の誘電体層106を成膜する。工程gにおいては、高周波電源を使用し、例えば $ZnS-20mol\%SiO_2$ から成るスパッタリングターゲットを用いて、 Ar ガス雰囲気中、または Ar ガスと O_2 ガスの混合ガス雰囲気中で、スパッタリングを実施する。それにより、 $ZnS-20mol\%SiO_2$ から成る層が形成される。その後、ダミー基板10を貼り合わせる工程が終了した後、実施の形態1に関連して説明したように、必要に応じて初期化工程を実施して、情報記録媒体26を得る。

【0098】（実施の形態3）本発明の実施の形態3として、レーザ光を用いて情報の記録および再生を実施する、光情報記録媒体のさらに別の例を説明する。図3に、その光情報記録媒体の一部断面を示す。

【0099】図3に示す情報記録媒体27は、基板1の

27

一方の表面に、第1の誘電体層102、第1の界面層103、記録層4、第2の誘電体層6、光吸収補正層7、および反射層8がこの順に形成され、さらに接着層9でダミー基板10が接着された構成を有する。図3に示す情報記録媒体27は、第2の界面層105を有していない点において、図9に示す従来の情報記録媒体31と相違する。また、情報記録媒体27は、基板1と記録層4の間に第1の誘電体層102と第1の界面層103がこの順に積層されている点において、図1に示す実施の形態1の情報記録媒体25と相違する。情報記録媒体27においては、第2の誘電体層6が、実施の形態1と同様に、 $Zr-Zn-S-O$ 系材料層である。その他、図3において、図1で使用した符号と同じ符号は、同じ要素を表し、図1を参照して説明した材料および方法で形成されるものである。したがって、図1で既に説明した要素については、その詳細な説明を省略する。

【0100】この形態の情報記録媒体27は、第1の誘電体層102を、従来の情報記録媒体で使用されていた $ZnS-20mol\%SiO_2$ で形成した構成に相当する。したがって、第1の界面層103は、繰り返しの記録により第1の誘電体層102と記録層4との間で生じる物質移動を防止するために設けられる。第1の界面層103の好ましい材料および厚さは、図2を参照して説明した実施の形態2の情報記録媒体26の第2の界面層105と同じである。したがって、それについての詳細な説明は省略する。

【0101】続いて、実施の形態3の情報記録媒体27を製造する方法を説明する。情報記録媒体27は、基板1の案内溝が形成された面に第1の誘電体層102を成膜する工程（工程h）、第1の界面層103を成膜する工程（工程i）、記録層4を成膜する工程（工程b）、第2の誘電体層6を成膜する工程（工程c）、光吸収補正層7を成膜する工程（工程d）および反射層8を成膜する工程（工程e）を順次実施し、さらに反射層8の表面に接着層9を形成する工程、およびダミー基板10を貼り合わせる工程を実施することにより、製造される。工程b、c、d、およびeは、実施の形態1に関連して説明したとおりであるから、ここではその説明を省略する。以下、実施の形態1の情報記録媒体の製造において実施されない工程のみ、説明する。

【0102】工程hは、基板1の表面に第1の誘電体層102を成膜する工程である。その具体的な方法は、実施の形態2の製造方法に関連して説明した工程gと同様である。工程iは、第1の誘電体層102の表面に第1の界面層103を成膜する工程である。その具体的な方法は、実施の形態2の製造方法に関連して説明した工程fと同様である。その後、ダミー基板10を貼り合わせる工程が終了した後、実施の形態1に関連して説明したように、必要に応じて初期化工程を実施して、情報記録媒体27を得る。

28

【0103】（実施の形態4）本発明の実施の形態4として、レーザ光を情報の記録および再生を実施する、光情報記録媒体のさらに別の例を説明する。図4に、その光情報記録媒体の一部断面を示す。

【0104】図4に示す情報記録媒体28は、基板101の一方の表面に反射層8、第2の誘電体層6、記録層4、および第1の誘電体層2をこの順に形成し、さらに接着層9でダミー基板110が接着された構成を有する。この情報記録媒体28は、第1の界面層103および第2の界面層105を有していない点において図9に示す従来の情報記録媒体31と相違する。また、この構成の情報記録媒体は、光吸収補正層7を有していない点において図1に示す構成の情報記録媒体25と相違する。

【0105】この構成の情報記録媒体28には、ダミー基板110側からレーザ光112が入射され、それにより情報の記録および再生が実施される。情報記録媒体の記録密度を高くするためには、短波長のレーザ光を使用するとともに、レーザビームをより絞り込んで、記録層に小さな記録マークを形成する必要がある。ビームを絞り込むためには、対物レンズの開口数NAをより大きくすることが必要となる。しかし、NAが大きくなると、焦点位置が浅くなる。そこで、レーザ光が入射する基板を薄くする必要がある。図4に示す情報記録媒体28において、レーザ光が入射される側のダミー基板110は、記録層等を形成する際の支持体として機能する必要がないため、その厚さを小さくすることができる。したがって、この構成によれば、より高密度の記録が可能な大容量情報記録媒体28を得ることができる。具体的には、この構成によれば、波長約405nmの青紫色域のレーザ光を記録再生に使用する、容量が25GBの情報記録媒体を得ることができる。

【0106】この情報記録媒体においても、第1および第2の誘電体層2および6は、実施の形態1と同様に、 $Zr-Zn-S-O$ 系材料層である。 $Zr-Zn-S-O$ 系材料層は、反射層等の形成順序および記録容量に関係無く、誘電体層として適用される。 $Zr-Zn-S-O$ 系材料層に含まれる材料は、実施の形態1に関連して説明したとおりであるから、それらについての詳細な説明は省略する。

【0107】前述のように、この情報記録媒体28は、短い波長のレーザ光で記録再生するのに適している。したがって、第1および第2の誘電体層2および6の厚さは、例えば、 $\lambda=405nm$ であるときの好ましい光路長から求める。情報記録媒体28の記録マークの再生信号振幅を大きくして信号品質を向上させるために、例えば $20\% \leq Rc$ 且つ $Ra \leq 5\%$ を満足するように第1の誘電体層2および第2の誘電体層6の光路長ndをマトリクス法に基づく計算により厳密に決定した。その結果、前述のような屈折率を有する $Zr-Zn-S-O$ 系

29

材料から成る層を第1および第2の誘電体層2および6とする場合、第1の誘電体層2の厚さは好ましくは30nm~100nmであり、より好ましくは50nm~80nmであることが判った。また、第2の誘電体層6の厚さは、好ましくは3nm~50nmであり、より好ましくは10nm~30nmであることが判った。

【0108】基板101は、実施の形態1の基板1と同様、透明な円盤状の板である。基板101としては、直径が50mm~120mm程度のものが使用される。基板101の反射層等を形成する側の表面には、レーザ光を導くための案内溝が形成されていてもよい。案内溝を形成した場合、実施の形態1と同様に、面23をグループ面23と呼び、面24をランド面と呼ぶ。グループ面23とランド面24の段差は、10nm~30nmであることが好ましく、15nm~25nmであることがより好ましい。また、層を形成しない側の表面は、平滑であることが望ましい。基板101の材料としては、実施の形態1の基板1の材料と同じ材料を挙げることができる。基板101の厚さは、好ましくは0.8~1.2mm程度である。基板101の好ましい厚さは、実施の形態1の基板1のそれよりも大きい。これは、後述するように、ダミー基板110の厚さが薄いために、基板101で情報記録媒体の強度を確保する必要があることによる。

【0109】ダミー基板110は、基板101同様、透明な円盤状の板である。前述のように、図4に示す構成によれば、ダミー基板110の厚さを小さくすることによって、短波長のレーザ光で記録することが可能となる。したがって、ダミー基板110の厚さは、40μm~110μmであることが好ましい。接着層9とダミー基板110を合わせた厚さが50μm~120μmであることがより好ましい。

【0110】ダミー基板110は薄いのので、ポリカーボネート、アモルファスポリオレフィン、またはPMMAのような樹脂で形成することが好ましく、特にポリカーボネートで形成することが好ましい。また、ダミー基板110は、レーザ光12入射側に位置するため、光学的には短波長域における複屈折が小さいものであることが好ましい。

【0111】反射層8は、実施の形態1の反射層8と同様の材料で、同様の厚さに形成してよい。図示した形態において、反射層8にAgを含む材料を用いる場合には、反射層8を2層構造または2以上の層を含む構造とすることが好ましい。第2の誘電体層6に含まれるSと反射層8に含まれるAgとが、Ag₂Sを形成することを防ぐためである。2層構造の反射層は、例えば、基板101の表面にAg-Pd-Cuから成る層を形成し、その上にAl-Crから成る層を形成することにより形成される。この場合、第2の誘電体層6は、Al-Cr層の表面に形成される。Al-Cr層は、第2の誘電体

30

層中のSと反射層中のAgが反応することを防ぐ。第2の誘電体層8と、Agを含む層との間に位置する層の厚さは、5nm以上であることが好ましい。

【0112】接着層9は、透明な紫外線硬化性樹脂で形成することが好ましい。接着層9の厚さは5~15μmであることが好ましい。接着層9がダミー基板110の機能を兼ね備え、50μm~120μmの厚さとなるように形成できれば、ダミー基板110を省略することもできる。

【0113】その他、実施の形態1と同一の符号を付した要素は、既に実施の形態1に関連して説明したとおりであるので、その説明を省略する。

【0114】この形態の情報記録媒体の変形例においては、例えば、第1の誘電体層のみをZr-Zn-S-O系材料層とし、第2の誘電体層をZnS-20mol% SiO₂で形成して、第2の誘電体層と記録層との間に第2の界面層を形成し得る。その場合において、反射層がAgを含む場合には、反射層を上記のように2層構造として、第2の誘電体層中のSが反射層中のAgと反応しないようにすることが好ましい。また、実施の形態4の情報記録媒体の別の変形例においては、第2の誘電体層のみをZr-Zn-S-O系材料層とし、第1の誘電体層をZnS-20mol% SiO₂として、第1の誘電体層と記録層との間に第1の界面層を形成し得る。

【0115】続いて、実施の形態4の情報記録媒体28の製造方法を説明する。情報記録媒体28は、案内溝（グループ面23とランド面24）が形成された基板101を成膜装置に配置し、基板101の案内溝が形成された表面に反射層8を成膜する工程（工程e）、第2の誘電体層6を成膜する工程（工程c）、記録層4を成膜する工程（工程b）、および第1の誘電体層2を成膜する工程（工程a）を順次実施し、さらに、第1の誘電体層2の表面に接着層9を形成する工程、およびダミー基板110を貼り合わせる工程を実施することにより、製造される。

【0116】最初に、工程eを実施して、基板101の案内溝が形成された面に、反射層8を成膜する。工程eを実施する具体的な方法は、実施の形態1に関連して説明したとおりである。次に、工程c、工程b、および工程aをこの順に実施する。工程c、bおよびaを実施する具体的な方法は、実施の形態1に関連して説明したとおりである。この形態の情報記録媒体の製造方法においては、各工程の実施順序が、実施の形態1の情報記録媒体の製造方法におけるそれと異なる。

【0117】第1の誘電体層2を成膜した後、反射層8から第1の誘電体層2まで順次積層した基板101を、スパッタリング装置から取り出す。それから、第1の誘電体層2の上に、紫外線硬化性樹脂を例えばスピコート法により塗布する。塗布した紫外線硬化性樹脂に、ダミー基板110を密着させて、紫外線をダミー基板11

31

0側から照射して樹脂を硬化させ、貼り合わせ工程を終了させる。接着層9を、 $60\mu\text{m}\sim 120\mu\text{m}$ の厚さとなるように形成し、これに紫外線を照射することによって、ダミー基板110を貼り合わせる工程を省略することができる。

【0118】貼り合わせ工程が終了した後は、必要に応じて初期化工程を実施する。初期化工程の方法は、実施の形態1に関連して説明したとおりである。

【0119】（実施の形態5）本発明の実施の形態5として、レーザ光を用いて記録および再生を実施する、光情報記録媒体のさらに別の例を説明する。図5に、その光情報記録媒体の一部断面を示す。

【0120】図5に示す情報記録媒体29は、基板101の一方の表面に第2情報層22、中間層16、および第1情報層21がこの順に形成され、さらに接着層9を介してダミー基板110が積層された構成である。より詳しくは、第2情報層22は、基板101の一方の表面に第2の反射層20、第5の誘電体層19、第2の記録層18、および第4の誘電体層17がこの順に形成されて成る。中間層16は、第4の誘電体層17の表面に形成される。第1情報層21は、この中間層16の表面に、第3の誘電体層15、第1の反射層14、第2の誘電体層6、第1の記録層13、および第1の誘電体層2がこの順に形成されて成る。この形態においても、レーザ光12は、ダミー基板110の側から入射される。また、この形態の情報記録媒体においては、2つの記録層にそれぞれ情報を記録できる。したがって、この構成によれば、上記実施の形態4の2倍程度の容量を有する、情報記録媒体を得ることができる。具体的には、この構成によれば、例えば、波長 405nm 付近の青紫色域のレーザ光を記録再生に使用する、容量が 50GB の情報記録媒体を得ることができる。

【0121】第1情報層21における記録再生は、ダミー基板110を通過したレーザ光12によって行われる。第2情報層22における記録再生は、ダミー基板110、第1情報層21および中間層16を通過したレーザ光12によって実施される。

【0122】図5に示す形態の情報記録媒体29においても、第5の誘電体層19、第4の誘電体層17、第2の誘電体層6、および第1の誘電体層2はいずれも、 Zr-Zn-S-O 系材料層であることが好ましい。この材料層を使用すれば、第1の記録層13と第1の誘電体層2との間、第1の記録層13と第2の誘電体層6との間、第2の記録層18と第4の誘電体層17との間、第2の記録層18と第5の誘電体層19との間の界面層が不要となる。 Zr-Zn-S-O 系材料層の具体的な材料は、実施の形態1に関連して説明したとおりであるから、それらについての詳細な説明は省略する。

【0123】第5の誘電体層19と第2の誘電体層6は、反射層と記録層との間で断熱層として機能する。第

32

5および第2の誘電体層19および6の膜厚は、好ましくは $3\text{nm}\sim 50\text{nm}$ であり、より好ましくは $10\text{nm}\sim 30\text{nm}$ である。

【0124】また、第4の誘電体層17および第1の誘電体層2の膜厚は、好ましくは $30\text{nm}\sim 100\text{nm}$ であり、より好ましくは $50\text{nm}\sim 80\text{nm}$ である。

【0125】このように、図5に示すような片面2層構造の情報記録媒体においても、記録層の両側に位置する誘電体層を Zr-Zn-S-O 系材料層とすることによって、誘電体層を界面層を介することなく、記録層と直接的に接するように形成できる。したがって、本発明によれば、片面2層構造の情報記録媒体についても、全体を構成する層の数を減らすことができる。

【0126】第3の誘電体層15は、中間層16と第1の反射層14との間に位置する。第3の誘電体層15は、第1情報層21の光透過率を高める機能を有するよう、透明で、高い屈折率($2.3\leq n$)を有することが好ましい。また、第3の誘電体層15は、反射層と同様に、第1の記録層13の熱を速やかに拡散させる機能を有するように、熱伝導率がより高い材料から成ることが好ましい。これらの条件を満足する材料は、 TiO_2 および Cr_2O_3 である。また、 ZrO_2 と Cr_2O_3 との混合物であって、 Cr_2O_3 の割合が $40\text{mol}\%$ 以上である混合物を用いてよい。第3の誘電体層15の膜厚は $10\text{nm}\sim 30\text{nm}$ であることが好ましい。

【0127】基板101は、実施の形態4の基板101と同様のものである。したがって、ここでは、基板101に関する詳細な説明を省略する。

【0128】第2の反射層20は、実施の形態1の反射層8と同様のものである。また、第2の記録層18は、実施の形態1の記録層4と同様のものである。したがって、ここでは、第2の反射層20および第2の記録層18に関する詳細な説明を省略する。

【0129】中間層16は、第1情報層21におけるレーザ光の焦点位置と、第2情報層22における焦点位置とが有意に異なるようにするために設けられる。中間層16には、必要に応じて第1情報層21側に案内溝が形成されている。中間層16は、紫外線硬化性樹脂で形成することができる。中間層16は、レーザ光12が効率よく第2情報層22に到達するよう、記録再生する波長の光に対して透明であることが望ましい。中間層16の厚さは、対物レンズの開口数 NA とレーザ光波長 λ により決定される焦点深度 ΔZ 以上であることを要する。 ΔZ は、 $\Delta Z = \lambda / \{2(\text{NA})^2\}$ で近似できる。 $\lambda = 405\text{nm}$ 、 $\text{NA} = 0.85$ の時、 $\Delta Z = 0.28\mu\text{m}$ となる。さらに、この値の $\pm 0.3\mu\text{m}$ の範囲内は焦点深度の範囲に含まれるので、中間層16は、 $0.8\mu\text{m}$ 以上の厚さであることを要する。また、中間層16の厚さは、第1情報層21の第1の記録層13および第2情報層22の第2の記録層18間の距離が、対物レンズ

の集光可能な範囲内にあるように、ダミー基板110の厚さと合わせて、使用する対物レンズについて許容できる基板厚公差内にすることが好ましい。したがって、中間層の厚さは $10\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0130】中間層16は、必要に応じて樹脂層を複数層、積層して構成してよい。具体的には、第4の誘電体層17を保護する層と、案内溝を有する層との2層構成にしてよい。

【0131】第1の反射層14は、第1の記録層13の熱を速やかに拡散させる機能を有する。また、第2情報層22を記録再生する際には、第1情報層21を透過したレーザ光12を使用するので、第1情報層21は全体として高い光透過率を有する必要がある、好ましくは、45%以上の光透過率を有する。そのため、第1の反射層14は、第2の反射層20と比較して、その材料および厚さが限定される。第1の反射層14の光吸収を少なくするために、第1の反射層14は、厚さを薄くして、小さい消衰係数、および大きい熱伝導率を有することが望ましい。具体的には、第1の反射層14は、好ましくは、Agを含む合金で、膜厚が5nm以上15nm以下となるように形成される。第1の反射層14がAgを含み、第2の誘電体層6がZr-Zn-S-O系材料層である場合には、第1の反射層14中のAgと第2の誘電体層6中のSが反応することを防ぐために、これらの2つの層の間に、5nm~10nm程度のSを含まない実質的に透明である層を設けることが好ましい。そのような層は、例えば、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、または $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ($40\text{mol}\% \leq \text{Cr}_2\text{O}_3$) で形成される。

【0132】第1の記録層13もまた、第1情報層21の高い光透過率を確保するために、第2の記録層18と比較して、その材料および膜厚が限定される。第1の記録層13は、好ましくは、その結晶相における透過率とその非晶質相における透過率の平均が45%以上になるように形成する。そのため、第1の記録層13の膜厚は7nm以下とすることが好ましい。第1の記録層13を構成する材料は、このように薄い膜厚であっても、熔融急冷によって良好な記録マークが形成され、品質の高い信号が再生できること、ならびに昇温徐冷により記録マークを消去できることを確保し得るように、選択される。具体的には、可逆的相変態材料であるGeTe-Sb₂Te₃系材料のようなGe-Sb-Te、またはGeTe-Sb₂Te₃系材料のGeの一部をSnで置換したGe-Sn-Sb-Te、またはBiを含む、Ge-Bi-Te、Ge-Sn-Bi-Te、Ge-Sb-Bi-Te、もしくはGe-Sn-Sb-Bi-Teで、第1の記録層13を形成することが好ましい。

【0133】接着層9は、実施の形態4の接着層9と同様、透明な紫外線硬化性樹脂で形成することが好ましい。接着層9の厚さは $5\sim 15\mu\text{m}$ であることが好まし

い。

【0134】ダミー基板110は、実施の形態4のダミー基板110と同様のものである。したがって、ここではダミー基板に関する詳細な説明を省略する。また、この形態においても、接着層9がダミー基板110の機能を兼ね備え、 $50\mu\text{m}\sim 120\mu\text{m}$ の厚さとなるように形成できれば、ダミー基板110を省略することもできる。

【0135】以上において、記録層を有する情報層を2つ有する構成の情報記録媒体を説明した。複数の記録層を有する情報記録媒体は、この構成に限定されず、情報層を3つ以上含む構成とすることも可能である。また、図示した形態の変形例は、例えば2つの情報層のうち、一つを可逆的相変態を生じる記録層を有する情報層とし、一つを非可逆的相変態を生じる記録層を有する情報層としたものである。

【0136】また、情報層を3つ有する情報記録媒体においては、3つの情報層のうち一つを再生専用の情報層とし、一つを可逆的相変態を生じる記録層を有する情報層とし、一つを非可逆的相変態を生じる記録層を有する情報層とすることも可能である。このように、情報層を2以上有する情報記録媒体には、種々の形態のものがある。いずれの形態においても、誘電体層をZr-Zn-S-O系材料層とすることによって、記録層と誘電体層との間に界面層を設ける必要を無くすることができる。

【0137】続いて、実施の形態5の情報記録媒体29を製造する方法を説明する。情報記録媒体29は、基板101に第2の反射層20を成膜する工程(工程j)、第5の誘電体層19を成膜する工程(工程k)、第2の記録層18を成膜する工程(工程l)、および第4の誘電体層17を成膜する工程(工程m)を順次実施した後、第4の誘電体層17の表面に中間層16を形成する工程を実施し、それから中間層16の表面に第3の誘電体層15を成膜する工程(工程n)、第1の反射層14を成膜する工程(工程o)、第2の誘電体層6を成膜する工程(工程p)、第1の記録層13を成膜する工程(工程q)、および第1の誘電体層2を成膜する工程(工程r)を順次実施し、さらに、第1の誘電体層2の表面に接着層9を形成する工程、およびダミー基板110を貼り合わせる工程を実施することにより、製造される。

【0138】工程j~mは、第2情報層22を形成する工程に相当する。工程jは、基板101の案内溝が形成された面に、第2の反射層20を成膜する工程である。工程jは、実施の形態1の工程eと同様にして実施される。次に、工程kを実施して、第2の反射層20の表面に、第5の誘電体層19を成膜する。工程kは、実施の形態1の工程cと同様にして実施される。次に、工程lを実施して、第5の誘電体層19の表面に、第2の記録層18を成膜する。工程lは、実施の形態1の工程bと

35

同様に実施される。最後に、工程mを実施して、第2の記録層18の表面に、第4の誘電体層17を成膜する。工程mは、実施の形態1の工程aと同様に実施される。

【0139】工程j~mにより第2情報層22を形成した基板101を、スパッタリング装置から取り出し、中間層16を形成する。中間層16は次の手順で形成される。まず、第4の誘電体層17の表面に、紫外線硬化性樹脂を例えばスピコートにより塗布する。次に、案内溝が形成されたポリカーボネート基板の案内溝側を、紫外線硬化性樹脂に密着させる。その状態で紫外線を照射して樹脂を硬化させた後、案内溝が形成されたポリカーボネート基板を剥離する。それにより、案内溝が紫外線硬化性樹脂に転写されて、図示するような案内溝を有する中間層16が形成される。別法において、中間層16は、第4の誘電体層17を保護する層を紫外線硬化性樹脂で形成し、その上に案内溝を有する層を形成することにより、形成してよい。その場合、得られる中間層は2層構造である。

【0140】中間層16まで形成した基板101を再びスパッタリング装置に配置して、中間層16の表面に第1情報層21を形成する。第1情報層21を形成する工程は、工程n~rに相当する。

【0141】工程nは、中間層16の案内溝を有する面に、第3の誘電体層15を成膜する工程である。工程nにおいては、高周波電源を使用し、 TiO_2 または Cr_2O_3 から成るスパッタリングターゲットを用いて、Arガス雰囲気中またはArガスと O_2 ガスの混合ガス雰囲気中で、スパッタリングを実施する。あるいは、工程nにおいては、 ZrO_2 および Cr_2O_3 の混合物から成るスパッタリングターゲットを用いて、Arガス雰囲気中で、スパッタリングを実施してよい。あるいは、工程nにおいては、TiまたはCrから成るスパッタリングターゲットを用いて、Arガスと O_2 ガスの混合ガス雰囲気中にて反応性スパッタリングを実施してよい。

【0142】次に、工程oを実施して、第3の誘電体層15の表面に第1の反射層14を成膜する。工程oにおいては、直流電源を使用し、Agを含む合金のスパッタリングターゲットを用いて、Arガス雰囲気中でスパッタリングを実施する。工程pを実施する前に、工程nを再度実施してもよい。これは、第1の反射層14がAg等、Sと反応する元素を含む場合に、その反応を防止する層を形成する工程に相当する。

【0143】次に、工程pを実施して、第1の反射層14の表面に第2の誘電体層6を成膜する。工程pは、工程kと同様に実施される。

【0144】次に、工程qを実施して、第2の誘電体層6の表面に第1の記録層13を成膜する。工程qにおいては、直流電源を使用し、Ge-Sb-Te、Ge-Sn-Sb-Te、Ge-Bi-Te、Ge-Sn-Bi

36

-Te、Ge-Sb-Bi-Te、およびGe-Sn-Sb-Bi-Teから選択されるいずれか1つの材料を含むスパッタリングターゲットを用いて、Arガス雰囲気中またはArガスと N_2 ガスの混合ガス雰囲気中でスパッタリングを実施する。

【0145】次に、工程rを実施して、第1の記録層13の表面に第1の誘電体層2を成膜する。工程rは工程mと同様に実施される。このように、工程n~rを順次実施して、第1情報層21を形成する。

【0146】第1情報層21まで形成した基板101をスパッタリング装置から取り出す。それから、第1の誘電体層2の表面に、紫外線硬化性樹脂を例えばスピコート法により塗布する。塗布した紫外線硬化性樹脂に、ダミー基板110を密着させて、紫外線をダミー基板110側から照射して樹脂を硬化させ、貼り合わせ工程を終了させる。実施の形態5の情報記録媒体の製造方法においても、実施の形態4の情報記録媒体の製造方法と同様に、ダミー基板110を貼り合わせる工程を省略することもできる。

【0147】貼り合わせ工程が終了した後は、必要に応じて、第2情報層22および第1情報層21の初期化工程を実施する。初期化工程は、中間層を形成する前もしくは後に、第2情報層22について実施し、ダミー基板110の貼り合わせ工程の前もしくは後に、第1情報層21について実施してよい。初期化工程を実施する方法は、実施の形態1に関連して説明したとおりである。

【0148】(実施の形態6) 本発明の実施の形態6として、レーザ光を用いて情報の記録および再生を実施する情報記録媒体のさらに別の例を説明する。図6に、その光情報記録媒体の一部断面を示す。

【0149】図6に示す情報記録媒体30は、基板1の一方の表面に、第1の誘電体層102、第1の界面層3、記録層4、第2の界面層5、第2の誘電体層106、光吸収補正層7、および反射層8がこの順に形成され、さらに接着層9でダミー基板10が接着された構成を有する。図6に示す情報記録媒体30においては、第1および第2の界面層3および5を、 $Zr-Zn-S-O$ 系材料層としている。その他、図6において、図1で使用した符号と同じ符号は、同じ要素を表し、図1を参照して説明した材料および方法で形成されるものである。したがって、図1を参照して既に説明した要素については、その詳細な説明を省略する。

【0150】この形態の情報記録媒体は、第1および第2の誘電体層102および106を、従来の情報記録媒体で使用されていた $ZnS-20mol\%SiO_2$ で形成した構成に相当する。このような構成において、 $Zr-Zn-S-O$ 系材料層は、第1および第2の界面層3および5として使用できる。第1および第2の界面層3および5の好ましい材料は、実施の形態1の第1および第2の誘電体層2および6のそれと同じである。したが

って、それらについての詳細な説明は省略する。第1および第2の界面層3および5の厚さは、記録消去性能に影響を与えないように、1~10nmであることが好ましく、約2~7nmであることがより好ましい。Zr-Zn-S-O系材料層である界面層は、従来のGeを含む窒化物から成る界面層と比較して、材料コストが安価である、消費係数が小さい（透明性が高い）、ならびに融点が高く熱的に安定であるといった利点を有する。

【0151】続いて、実施の形態6の情報記録媒体30を製造する方法を説明する。情報記録媒体30は、基板1の案内溝が形成された面に第1の誘電体層102を成膜する工程（工程h）、第1の界面層3を成膜する工程（工程s）、記録層4を成膜する工程（工程b）、第2の界面層5を成膜する工程（工程t）、第2の誘電体層106を成膜する工程（工程g）、光吸収補正層7を成膜する工程（工程d）および反射層8を成膜する工程（工程e）を順次実施し、さらに反射層8の表面に接着層9を形成する工程、およびダミー基板10を貼り合わせる工程を実施することにより、製造される。工程b、dおよびeは、実施の形態1に関連して説明したとおりであり、工程gは実施の形態2に関連して説明したとおりであり、工程hは実施の形態3に関連して説明したとおりであるから、ここでは、その説明を省略する。

【0152】工程sは、第1の誘電体層102の表面に第1の界面層3を成膜する工程である。工程sは、実施の形態1の工程aと同様にして実施される。工程tは、記録層4の表面に第2の界面層5を成膜する工程である。工程tは、実施の形態1の工程cと同様にして実施される。

【0153】以上、図1~図6を参照して、本発明の情報記録媒体の実施形態として、レーザ光で記録再生する光情報記録媒体を説明した。本発明の光情報記録媒体はこれらの形態に限定されない。本発明の光情報記録媒体は、Zr-Zn-S-O系材料層を、構成層の1つとして、好ましくは記録層と接するように設ける限りにおいて、任意の形態をとりうる。また、本発明の光情報記録媒体は、種々の波長で記録するのに適している。したがって、本発明の光情報記録媒体は、例えば、波長630~680nmのレーザ光で記録再生するDVD-RAMまたはDVD-R、および波長400~450nmのレーザ光で記録再生する大容量光ディスク等であってよい。

【0154】（実施の形態7）本発明の実施の形態7として、電気的エネルギーを印加して情報の記録および再生を実施する情報記録媒体の一例を示す。図7に、その情報記録媒体の一部断面を示す。

【0155】図7は、基板201の表面に、下部電極202、記録部203および上部電極204がこの順に形成されたメモリ207である。メモリ207の記録部203は、円柱状の記録層205および記録層205を取

り囲む誘電体層206を含む構成を有する。先に図1~図6を参照して説明した光情報記録媒体とは異なり、この形態のメモリ207においては、記録層205および誘電体層206は、同一面上に形成され、それらは積層された関係にない。しかし、記録層205および誘電体層206はともに、メモリ207においては、基板201、下部および上部電極202および204を含む積層体の一部を構成しているから、それぞれ「層」と呼び得るものである。したがって、本発明の情報記録媒体には、記録層と誘電体層が同一面上にある形態のものも含まれる。

【0156】基板201として、具体的には、Si基板などの半導体基板、またはポリカーボネート基板、SiO₂基板およびAl₂O₃基板などの絶縁性基板を、基板201として使用できる。下部電極202および上部電極204は、適当な導電材料で形成される。下部電極202および上部電極204は、例えば、Au、Ag、Pt、Al、Ti、WおよびCrならびにこれらの混合物のような金属をスパッタリングすることにより形成される。

【0157】記録部203を構成する記録層205は、電気的エネルギーを印加することによって、相変化する材料から成り、相変化部と称することもできる。記録層205は、電気的エネルギーを印加することによって生じるジュール熱によって、結晶相と非晶質相との間で相変化する材料で形成される。記録層205の材料としては、例えば、Ge-Sb-Te、Ge-Sn-Sb-Te、Ge-Bi-Te、Ge-Sn-Bi-Te、Ge-Sb-Bi-TeおよびGe-Sn-Sb-Bi-Te系材料が使用され、より具体的には、GeTe-Sb₂Te₃系又はGeTe-Bi₂Te₃系材料が使用される。

【0158】記録部203を構成する誘電体層206は、上部電極204および下部電極202との間に電圧を印加することによって、記録層205に流れた電流が周辺部に逃げることを防止し、記録層205を電気的および熱的に絶縁する機能を有する。したがって、誘電体層206は、断熱部と称することもできる。誘電体層206は、Zr-Zn-S-O系材料層であり、具体的には、上記式（1）、（11）、（2）、（21）または（22）で表される材料から実質的に成る層である。Zr-Zn-S-O系材料層は、高融点であること、加熱された場合でも材料層中の原子が拡散しにくいこと、ならびに熱伝導率が低いことから、好ましく用いられる。

【0159】このメモリ207については、後述の実施例において、その作動方法とともにさらに説明する。

【0160】

【実施例】（実施例1）実施例1では、本発明を完成するに至るまでの予備試験として、実施の形態1にて図1を参照しながら上述した情報記録媒体25と同様の構造

39

を有し、第1の誘電体層および第2の誘電体層が互いに同じ組成を有する材料から成る情報記録媒体を、これら誘電体層の材料を表1に示すように種々変化させて作製した。

【0161】以下、情報記録媒体の作製方法について説明するが、理解を容易にするために、各構成要素の参照番号として図1の情報記録媒体25における構成要素と同じ番号を用いるものとする（尚、後述の実施例の情報記録媒体についてもこれと同様に、対応する情報記録媒体における構成要素と同じ番号を用いるものとする）。10

【0162】まず、基板1として、深さ56nm、トラックピッチ（基板の主面に平行な面内におけるグルーブ表面およびランド表面の中心間距離）0.615μmの案内溝が片側表面に予め設けられた、直径120mm、厚み0.6mmの円形のポリカーボネート基板を準備した。

【0163】この基板1の上に、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀(mol%)の第1の誘電体層2を150nmの厚さで、Ge₂₇Sn₈Sb₁₂Te₅₃(原子%)の記録層4を9nmの厚さで、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀(mol%)の第2の誘電体層6を50nmの厚さで、Ge₈₀Cr₂₀(原子%)の光吸収補正層7を40nmの厚さで、Ag-Pd-Cuの反射層8を80nmの厚さで、スパッタリング法により以下のようにして順次成膜した。

【0164】第1の誘電体層2を成膜する工程においては、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀(mol%)の組成を有するスパッタリングターゲット（直径100mm、厚み6mm）を成膜装置に取り付け、パワー400Wで、Arガス（97%）とO₂ガス（3%）との混合ガスを導入して高周波スパッタリングを行った。スパッタ時の圧力は約0.13Paとした。

【0165】記録層4を成膜する工程においては、Ge-Te-Sb₂Te₃擬二元系組成のGeの一部をSnで置換したGe-Sn-Sb-Te系材料から成るスパッタリングターゲット（直径100mm、厚み6mm）を成膜装置に取り付け、パワー100Wで、Arガス（97%）とN₂ガス（3%）との混合ガスを導入して直流スパッタリングを行った。スパッタ時の圧力は約0.13Paとした。

【0166】第2の誘電体層6を成膜する工程は、第1の誘電体層2および第2の誘電体層6が実質的に同じ組成を有するように、層厚さを変えたこと以外は上記の第1の誘電体層2を成膜する工程と同様にして、実施した。

【0167】光吸収補正層7を成膜する工程においては、Ge₈₀Cr₂₀(原子%)の組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット（直径100mm、厚み6mm）を成膜装置に取り付け、パワー300Wで、Arガス（100%）を導入して直流スパッタリングを行っ 50

40

た。スパッタ時の圧力は約0.4Paとした。

【0168】反射層8を成膜する工程においては、Ag-Pd-Cuの組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット（直径100mm、厚み6mm）を成膜装置に取り付け、パワー200Wで、Arガス（100%）を導入して直流スパッタリングを行った。スパッタ時の圧力は約0.4Paとした。

【0169】以上のようにして基板1の上に第1の誘電体層2、記録層4、第2の誘電体層6、光吸収補正層7および反射層8を順次成膜して積層体を形成した後、紫外線硬化性樹脂を反射層8の上に塗布し、塗布した紫外線硬化性樹脂の上に、ダミー基板10として直径120mm、厚み0.6mmの円形のポリカーボネート基板を密着させた。そして、ダミー基板10の側から紫外線を照射して樹脂を硬化させた。これにより、硬化した樹脂から成る接着層9が30μmの厚さで形成され、ダミー基板10を接着層9を介して積層体に貼り合わせた。

【0170】貼り合わせ後、初期化工程として、波長810nmの半導体レーザを使って、情報記録媒体25の記録層4を、半径22~60mmの範囲の環状領域内でほぼ全面に亘って結晶化させた。これにより初期化工程が終了し、サンプル番号1-1の情報記録媒体25の作製が完了した。

【0171】さらに、第1の誘電体層2および第2の誘電体層6の材料が表1に示す材料から成る点を除いてサンプル番号1-1の情報記録媒体25と同様の構成を有する、サンプル番号1-2~1-12の情報記録媒体25を作製した。これら情報記録媒体25は、第1の誘電体層および第2の誘電体層の成膜工程を変更した点を除いて、上記のサンプル番号1-1の情報記録媒体25の場合と同様にして作製した。

【0172】サンプル番号1-2~1-12の情報記録媒体25を作製するために、第1の誘電体層2および第2の誘電体層6の成膜工程において、SiO₂、ZnS、(ZnSe)₈₀(SiO₂)₂₀(mol%)、ZnSe、ZrO₂、(ZrO₂)₈₀(SiO₂)₂₀(mol%)、ZrSiO₄、Ge₉₀Cr₁₀(原子%)、(Bi₂O₃)₈₀(SiO₂)₂₀(mol%)、TeO₂、および(TeO₂)₈₀(SiO₂)₂₀(mol%)の組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット（いずれも直径100mm、厚み6mm）をそれぞれ用いた。

【0173】また、パワーは、スパッタリングターゲットとして用いる材料の融点等に応じて調節し、具体的には、サンプル番号1-2については1kW、サンプル番号1-3~1-5についてはサンプル番号1-1と同じく400W、サンプル番号1-6~1-8については500W、サンプル番号1-9については300W、サンプル番号1-10~1-12については200Wとした。スパッタ時の圧力は、サンプル番号1-9で約1.33Paとしたが、その他のサンプルではサンプル番号

41

1-1と同じく約0.13Paとした。成膜装置に導入するガスには、サンプル番号1-2および1-10~1-12についてはサンプル番号1-1と同じくArガス(97%)とO₂ガス(3%)との混合ガスを用い、サンプル番号1-3~1-8についてはArガス(100%)を用い、サンプル番号1-9については、Arガス(60%)とN₂ガス(40%)との混合ガスを用いた。

【0174】尚、第1および第2の誘電体層の成膜工程において、サンプル番号1-9の情報記録媒体の場合には混合ガス中のN₂がスパッタリングターゲットからスパッタされたGeおよびCrと反応してGe-Cr-Nの誘電体層を形成した。他のサンプルの場合には、成膜された誘電体層は、用いたスパッタリングターゲットと実質的に同じ組成を有するであろうと考えた。

【0175】加えて、比較のために、図9に示すような、第1の誘電体層102と記録層4との間および第2の誘電体層106と記録層4との間に、第1の界面層103および第2の界面層105をそれぞれ備える従来の構成の情報記録媒体31を作製した。第1の界面層103および第2の界面層105はいずれもGe-Cr-Nから成り、厚さ5nmで形成した。

【0176】この従来構成の情報記録媒体31は、第1の界面層103および第2の界面層105を成膜した点を除いてサンプル番号1-1の情報記録媒体と同様の作製条件により作製した。第1の界面層103の成膜工程においては、Ge₉₀Cr₁₀(原子%)の組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット(直径100mm、厚み6mm)を成膜装置に取り付け、パワー300Wで、Arガス(60%)とN₂ガス(40%)との混合ガスを導入して、約1.33Paの圧力下、高周波スパッタリングを行った。この結果、混合ガス中のN₂がスパッタリングターゲットからスパッタされたGeおよびCrと反応してGe-Cr-Nの第1の界面層103を形成した。第2の界面層105の成膜工程もこれと同様の条件で実施した。

【0177】以上のようにして得られたサンプル番号1-1~1-12の情報記録媒体25および比較例(従来構成)の情報記録媒体31について、誘電体層の密着性および情報記録媒体の繰り返し書き換え性能を評価した。後述するように、密着性は剥離の有無により、繰り返し書き換え性能は繰り返し回数により評価した。これらの結果を、繰り返し書き換え性能の評価の際に求めたピークパワー(P_p)と共に表1に示す。尚、サンプル番号1-1~1-12の情報記録媒体25および比較例の情報記録媒体31はいずれも本発明の範囲に属するものでない。

【0178】情報記録媒体25における誘電体層の密着性の評価は、高温高湿条件下での剥離の有無に基づいて行った。具体的には、初期化工程後の情報記録媒体25

42

を、温度90℃で相対湿度80%の高温高湿槽に100時間放置した後、記録層とこれに接する誘電体層の間、より詳細には記録層4と第1の誘電体層2および第2の誘電体層6の少なくとも一方との間で剥離が発生していないか、光学顕微鏡を使って目視で調べた。もちろん、剥離の無いものが密着性の評価が高く、剥離の有るものは密着性の評価が低い。

【0179】また、情報記録媒体25の繰り返し書き換え性能の評価は、繰り返し回数を指標として行い、繰り返し回数は以下の条件で決定した。

【0180】情報記録媒体25に情報を記録するために、情報記録媒体25を回転させるスピンドルモータと、レーザ光12を発する半導体レーザを備えた光学ヘッドと、レーザ光12を情報記録媒体25の記録層4上に集光させる対物レンズとを具備した一般的な構成の情報記録システムを用いた。情報記録媒体25の評価においては、波長660nmの半導体レーザと開口数0.6の対物レンズを使用し、4.7GB容量相当の記録を行った。情報記録媒体25を回転させる線速度は8.2m/秒とした。また、後述の平均ジッタ値を求める際のジッタ値の測定には、タイムインターバルアナライザを用いた。

【0181】まず、繰り返し回数を決定する際の測定条件を決めるために、ピークパワー(P_p)およびバイアスパワー(P_b)を以下の手順で設定した。上記のシステムを用いて、レーザ光12を、高パワーレベルのピークパワー(mW)と低パワーレベルのバイアスパワー(mW)との間でパワー変調しながら情報記録媒体25に向けて照射して、マーク長0.42μm(3T)~1.96μm(14T)のランダム信号を(グループ記録により)記録層4の同一のグループ表面に10回記録した。そして、前端間のジッタ値および後端間のジッタ値を測定し、これらの平均値として平均ジッタ値を求めた。バイアスパワーを一定の値に固定し、ピークパワーを種々変化させた各記録条件について平均ジッタ値を測定し、ピークパワーを徐々に増加させて、ランダム信号の平均ジッタ値が13%に達したときのピークパワーの1.3倍のパワーを仮にP_{p1}と決めた。次に、ピークパワーをP_{p1}に固定し、バイアスパワーを種々変化させた各記録条件について平均ジッタ値を測定し、ランダム信号の平均ジッタ値が13%以下となったときの、バイアスパワーの上限値および下限値の平均値をP_bに設定した。そして、バイアスパワーをP_bに固定し、ピークパワーを種々変化させた各記録条件について平均ジッタ値を測定し、ピークパワーを徐々に増加させて、ランダム信号の平均ジッタ値が13%に達したときのピークパワーの1.3倍のパワーをP_pに設定した。このようにして設定したP_pおよびP_bの条件で記録した場合、例えば10回繰り返し記録において、8~9%の平均ジッタ値が得られた。システムのレーザパワー上限値を考

慮すれば、 $P_p \leq 14 \text{ mW}$ 、 $P_b \leq 8 \text{ mW}$ を満足することが望ましい。

【0182】繰り返し書き換え性能の指標となる繰り返し回数は、本実施例では平均ジッタ値に基づいて決定した。上記のようにして設定した P_p と P_b とでレーザ光をパワー変調しながら情報記録媒体25に向けて照射して、マーク長 $0.42 \mu\text{m}$ (3 T) $\sim 1.96 \mu\text{m}$ (14 T) のランダム信号を (グループ記録により) 同一のグループ表面に所定回数繰り返しして連続記録した後、平均ジッタ値を測定した。繰り返し回数は、1、2、3、10、5、10、100、200および500回、1000 \sim *

*10000回の範囲では1000回毎、ならびに20000 \sim 100000回の範囲では10000回毎とした。平均ジッタ値が13%に達したときを繰り返し書き換えの限界として判断し、このときの繰り返し回数により繰り返し書き換え性能を評価した。もちろん、繰り返し回数が大きいほど繰り返し書き換え性能が高い。情報記録媒体が、コンピュータの外部メモリとして用いられる場合には、繰り返し回数は10万回以上が好ましく、画像音声レコーダ用途であれば1万回以上が好ましい。

【0183】

【表1】

サンプル 番号	第1および第2の誘電体層の 材料 (mol%)	剥離	繰り返し回数	ピークパワー P_p (mW)
1-1	$(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$	無し	1000	10.5
1-2	SiO_2	有り	100000 以上	13.0
1-3	ZnS	無し	1000	14.0
1-4	$(\text{ZnSe})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$	無し	100	10.5
1-5	ZnSe	無し	100	14.0
1-6	ZrO_2	有り	100000 以上	14.0
1-7	$(\text{ZrO}_2)_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$	有り	100000 以上	13.0
1-8	$(\text{ZrO}_2)_{80}(\text{SiO}_2)_{20} = \text{ZrSiO}_4$	有り	100000 以上	11.5
1-9	Ge-C-N	無し	評価不可	14<
1-10	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$	有り	評価不可	14<
1-11	TeO_2	有り	評価不可	書き換え不可
1-12	$(\text{TeO}_2)_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$	有り	評価不可	書き換え不可
比較	$(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ (従来構成)	無し	100000 以上	11.0

【0184】表1に示すように、サンプル番号1-1 \sim 1-8の情報記録媒体のうち、剥離が無い (密着性が高い) 情報記録媒体 (即ち、サンプル番号1-1および1-3 \sim 1-5) については繰り返し回数が100000回に全く満たない (繰り返し書き換え性能が低い) のに対して、剥離が有る (密着性が低い) 情報記録媒体 (即ち、サンプル番号1-2および1-6 \sim 1-8) については繰り返し回数が100000回を上回る (繰り返し書き換え性能が高い) という傾向が見られた。

【0185】また、サンプル番号1-9および1-10の情報記録媒体については、ピークパワー14mW以下では十分な記録マークが形成できず、よって、低記録感度であった。この理由としては、これらサンプルにおける誘電体層の材料の熱伝導率が、他のサンプルのものに比べて高いことが予想された。

【0186】また、サンプル番号1-11および1-12の情報記録媒体では書き換えができず、記録時に誘電体層の材料が溶けて記録層に混ざっていた。これは、これらサンプルにおける誘電体層の材料の融点が他の材料のものよりも低いためと考えられる。

【0187】これに対して、従来構成の比較例の情報記

録媒体 (これは界面層を備える) では、剥離が無く、且つ、繰り返し回数も100000回以上であって、密着性および繰り返し書き換え性能が共に高かった。

【0188】さらに、サンプル番号1-1 \sim 1-8の情報記録媒体を P_p について比較すると、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 、 $(\text{ZnSe})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ および ZrSiO_4 を誘電体層の材料にそれぞれ用いた情報記録媒体 (即ち、それぞれサンプル番号1-1、1-4および1-8) は P_p が低く、よって、高記録感度であった。 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ と $(\text{ZnSe})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ を誘電体層の材料にそれぞれ用いた情報記録媒体 (即ち、それぞれサンプル番号1-1および1-4) を比較すると、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ を用いたもののほうが繰り返し書き換え性能に優れていた。

【0189】以上のような予備試験の結果によれば、記録層に接する誘電体層の材料として、酸化物、窒化物、セレン化物、硫化物、またはこれらのいずれかと SiO_2 とを組み合わせた混合物を用いたサンプル番号1-1 \sim 1-12の情報記録媒体のうち、高い密着性および高い繰り返し書き換え性能を同時に満足するものは存在しなかった。しかしながら、本実施例で明らかになったこ

45

とは、 ZrO_2 を含む材料または ZrO_2 および SiO_2 を含む材料を誘電体層の材料に用いた情報記録媒体（サンプル番号1-6～1-8）は繰り返し書き換え性能に優れており、特に、 $ZrSiO_4$ から成る材料を誘電体層の材料に用いた情報記録媒体（サンプル番号1-8）は繰り返し書き換え性能に優れ、且つ高記録感度であることであつた。また、 ZnS または $ZnSe$ を含む材料を誘電体層の材料に用いた情報記録媒体（サンプル番号1-1、1-3～1-5）は記録層との密着性に優れ、且つ高記録感度であること、ならびに ZnS を含む材料を誘電体層の材料に用いた情報記録媒体（サンプル番号1-1および1-3）は、 $ZnSe$ を含む材料を用いたもの（サンプル番号1-4および1-5）よりも、繰り返し書き換え性能に優れていることも明らかになった。

【0190】予備試験としての本実施例の結果から、 ZrO_2 と ZnS との混合物、 ZrO_2 と SiO_2 と ZnS との混合物、または $ZrSiO_4$ と ZnS との混合物を誘電体層材料とすることにより、高い密着性および高い繰り返し書き換え性能を同時に達成することが期待できた。

【0191】（実施例2）実施例2では、高い密着性および高い繰り返し書き換え性能を同時に達成することを目的として、 ZrO_2 と ZnS とを混合した $Zr-Zn-S-O$ 系材料層を誘電体層に用いた。

【0192】本実施例においても、実施例1と同様に、第1の誘電体層および第2の誘電体層が互いに同じ組成を有する材料から成る情報記録媒体25（図1）を、これら誘電体層の材料を表2に示すように種々変化させて作製した。実施例2では、 $(ZrO_2)_x(ZnS)_{100-x}$ （mol%）と表記される系の材料について誘電

体層に用いるのに適した組成範囲を調べるために、第1および第2の誘電体層の材料を、表2に示すように ZrO_2 の含有率 X （モル%）を種々変化させて情報記録媒体を作製した。尚、「 $Zn-S$ 」ではなく、「 ZnS 」

46

と表記する場合、 $(Sの原子数)/(Znの原子数)$ がほぼ1である組成を示すものである（以下の実施例においても特にことわりのない限り同様とする）。

【0193】本実施例の情報記録媒体は、第1および第2の誘電体層の材料が表2に示す材料から成る点を除いて、実施例1の情報記録媒体25と同様の構成とし、第1および第2の誘電体層の成膜工程を変更した点を除いてこれと同様にして作製した。サンプル番号2-1～2-9の情報記録媒体を作製するために、第1の誘電体層および第2の誘電体層の成膜工程において、表2に示す所定の組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット（直径100mm、厚み6mm）をそれぞれ用いた。また、第1の誘電体層および第2の誘電体層の成膜工程において、いずれのサンプルについても、パワーを400Wとし、圧力を約0.13Paとし、成膜装置に導入するガスにはArガス（100%）を用いた。

【0194】スパッタリング法により成膜された誘電体層は、用いたスパッタリングターゲットと実質的に同じ組成を有すると見なした。尚、特に言及しない限り、後述の実施例についても同様とする。

【0195】以上のようにして得られたサンプル番号2-1～2-9の情報記録媒体について、実施例1と同様にして、誘電体層の密着性および情報記録媒体の繰り返し書き換え性能を評価した。これらの結果を、繰り返し書き換え性能の評価の際に求めたピークパワー（Pp）と共に表2に示す。また、実施例1にて作製したサンプル番号1-1、1-3および1-6の情報記録媒体についても同様に評価した結果を表2に示す。さらに、比較のために、実施例1にて作製した図10に示す従来構成の情報記録媒体31についても同様に評価した結果も表2に示す（後述の実施例に関する表3～8および10も同様とする）。

【0196】

【表2】

サンプル 番号	第1および第2の誘電体層の材料 ($(\text{ZrO}_2)_x(\text{ZnS})_{100-x}$ (mol%))	剥離	繰り返し回数	ピークパワ- Pp (mW)
1-3	ZnS	無し	1000	14.0
2-1	$(\text{ZrO}_2)_{10}(\text{ZnS})_{90}$	無し	2000	12.0
2-2	$(\text{ZrO}_2)_{20}(\text{ZnS})_{80}$	無し	4000	12.2
2-3	$(\text{ZrO}_2)_{30}(\text{ZnS})_{70}$	無し	6000	12.3
2-4	$(\text{ZrO}_2)_{40}(\text{ZnS})_{60}$	無し	8000	12.5
2-5	$(\text{ZrO}_2)_{50}(\text{ZnS})_{50}$	無し	10000	12.6
2-6	$(\text{ZrO}_2)_{60}(\text{ZnS})_{40}$	無し	30000	12.8
2-7	$(\text{ZrO}_2)_{70}(\text{ZnS})_{30}$	無し	50000	13.2
2-8	$(\text{ZrO}_2)_{80}(\text{ZnS})_{20}$	無し	70000	13.4
2-9	$(\text{ZrO}_2)_{90}(\text{ZnS})_{10}$	有り	100000	13.6
1-6	ZrO ₂	有り	100000以上	14.0
1-1	$(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$	無し	1000	10.5
比較	$(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ (従来構成)	無し	100000以上	11.0

【0197】表2に示すように、誘電体層材料中のZnSおよび酸化物の含有率が等しいサンプル番号2-2および1-1の情報記録媒体（界面層なし）とを比較すると（これらは同じ構造を有する）、サンプル番号1-1の情報記録媒体では繰り返し回数が1000回であるのに対し、サンプル番号2-2の情報記録媒体では4000回となる結果が得られた。従来の $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ の材料よりも $(\text{ZnS})_{80}(\text{ZrO}_2)_{20}$ の材料の方が大きい繰り返し回数が見られるという結果から、ZnS-SiO₂の系の材料よりもZnS-ZrO₂の系の材料のほうが誘電体層材料に適していることがわかった。

【0198】また、 $(\text{ZrO}_2)_x(\text{ZnS})_{100-x}$ (mol%) の式にて表記され、 $X \leq 80$ を満たす組成範囲のZrO₂-ZnS系の材料を誘電体層の材料に用いた情報記録媒体（サンプル番号1-3、および2-1～2-8）において、剥離が発生せず、よって高い密着性が確保できた。また、上記式中、 $50 \leq X$ の組成範囲のZrO₂-ZnS系の材料を誘電体層の材料に用いた情報記録媒体（サンプル番号2-5～2-9および1-6）において、10000回以上の繰り返し回数が見られた。従って、本実施例の結果から、上記式中のXが $50 \leq X \leq 80$ を満たす組成範囲の材料が好ましいことが確認された。また、この組成範囲のZrO₂-ZnS系の材料を誘電体層の材料に用いた情報記録媒体において、ピークパワーPpは、表2より14mW未満であった。このように、本発明に言うZr-Zn-S-O系材料層を誘電体層に用いると、界面層の存在しない構成の、図1に示す情報記録媒体25において、高い密着性および高い繰り返し書き換え性能が見られ、さらには $Pp < 14 \text{ mW}$ も得られた。

【0199】（実施例3）実施例3では、高記録感度の

情報記録媒体を実現することを目的として、ZrO₂-ZnS系の材料にSiO₂を混合したものを誘電体層の材料に用いた情報記録媒体を作製した。本実施例においても、実施例1と同様に、第1の誘電体層と第2の誘電体層が互いに同じ組成を有する材料から成る情報記録媒体25を、これら誘電体層の材料を表3に示すように種々変化させて作製した。実施例3では、 $(\text{ZrO}_2)_Y(\text{SiO}_2)_Z(\text{ZnS})_{100-Y-Z}$ (mol%)（式中、(Sの原子数)/(Znの原子数)はほぼ1である）と表記される系の材料について誘電体層に用いるのに適した組成範囲を調べるために、第1および第2の誘電体層の材料を、表3に示すようにZrO₂およびSiO₂の含有率YおよびZ（モル%）を種々変化させて情報記録媒体を作製した。ここで、 $Y+Z=50$ となる4種類の組成、および、 $Y+Z=80$ となる7種類の組成について調べた。

【0200】本実施例の情報記録媒体も、実施例2と同じく、第1および第2の誘電体層の材料が表3に示す材料から成る点を除いて、実施例1の情報記録媒体25と同様の構成とし、第1および第2の誘電体層の成膜工程を変更した点を除いてこれと同様の条件で作製した。サンプル番号3-1～3-11の情報記録媒体を作製するために、第1の誘電体層および第2の誘電体層の成膜工程において、表3に示す所定の組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット（直径100mm、厚み6mm）をそれぞれ用いた。また、第1の誘電体層および第2の誘電体層の成膜工程は、実施例2と同じ条件で実施した。

【0201】以上のようにして得られたサンプル番号3-1～3-11の情報記録媒体について、実施例1と同様にして誘電体層の密着性および情報記録媒体の繰り返し書き換え性能を評価した。これらの結果を、繰り返し

書き換え性能の評価の際に求めたピークパワー (Pp) * 【0202】
と共に表3に示す。 *

【表3】

サンプル 番号	第1および第2の誘電体層の材料 ($(\text{ZrO}_2)_Y(\text{SiO}_2)_Z(\text{ZnS})_{100-Y-Z}$ (mol%))	剥離	繰り返し回数	ピーク Pp (mW)
3-1	$(\text{ZrO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{40}(\text{ZnS})_{50}$	有り	20000	10.0
3-2	$(\text{ZrO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{30}(\text{ZnS})_{50}$	無し	20000	10.6
3-3	$(\text{ZrO}_2)_{30}(\text{SiO}_2)_{20}(\text{ZnS})_{50}$	無し	20000	11.2
3-4	$(\text{ZrO}_2)_{40}(\text{SiO}_2)_{10}(\text{ZnS})_{50}$	無し	20000	11.8
3-5	$(\text{ZrO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{10}(\text{ZnS})_{80}$	有り	100000以上	9.6
3-6	$(\text{ZrO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20}(\text{ZnS})_{60}$	有り	100000以上	10.1
3-7	$(\text{ZrO}_2)_{30}(\text{SiO}_2)_{30}(\text{ZnS})_{40}$	無し	100000以上	10.7
3-8	$(\text{ZrO}_2)_{40}(\text{SiO}_2)_{40}(\text{ZnS})_{20}$	無し	100000以上	11.2
3-9	$(\text{ZrO}_2)_{50}(\text{SiO}_2)_{50}(\text{ZnS})_{0}$	無し	100000以上	11.8
3-10	$(\text{ZrO}_2)_{60}(\text{SiO}_2)_{60}(\text{ZnS})_{0}$	無し	100000以上	12.3
3-11	$(\text{ZrO}_2)_{70}(\text{SiO}_2)_{70}(\text{ZnS})_{0}$	無し	100000以上	12.9
比較	$(\text{ZnS})_{100}(\text{SiO}_2)_{0}$ (従来構成)	無し	100000以上	11.0

【0203】表3に示すように、 $(\text{ZrO}_2)_Y(\text{SiO}_2)_Z(\text{ZnS})_{100-Y-Z}$ (mol%) の式にて表記され、 $Y+Z=50$ を満たす組成範囲の $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZnS}$ 系の材料を誘電体層の材料に用いた情報記録媒体 (サンプル番号3-1~3-4) のうち、 $20 \leq Y \leq 40$ 且つ $10 \leq Z \leq 30$ の組成範囲のもの (サンプル番号3-2~3-4) で、剥離が発生せず、20000回の繰り返し回数、11.8mW以下のピークパワーPpという良好な結果が得られた。これら情報記録媒体と誘電体層材料中のZnSの含有率が等しいサンプル番号2-5の情報記録媒体 (表2を参照のこと) では、繰り返し回数は10000回、Ppは12.6mWであった。よって、この比較から、 $\text{ZrO}_2\text{-ZnS}$ 系材料に SiO_2 を混合した材料を誘電体層の材料に用いることにより、高記録感度化が図れ、繰り返し書き換え性能が向上することがわかった。

【0204】上記式にて表記され、 $Y+Z=80$ を満たす組成範囲の $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZnS}$ 系の材料を誘電体層の材料に用いた情報記録媒体 (サンプル番号3-5~3-11) のうち、 $30 \leq Y \leq 70$ 且つ $10 \leq Z \leq 50$ の組成範囲のもの (サンプル番号3-7~3-11) で、剥離が発生せず、100000回以上の繰り返し回数、12.9mW以下のピークパワーPpという良好な結果が得られた。これら情報記録媒体と誘電体層材料中のZnSの含有率が等しいサンプル番号2-8情報記録媒体 (表2を参照のこと) では、繰り返し回数は70000回、Ppは13.6mWであった。よって、この比較からも、 $\text{ZrO}_2\text{-ZnS}$ 系材料に SiO_2 を混合することにより、高記録感度化が図れ、繰り返し書き換え性能が向上することがわかった。

【0205】従って、本実施例の結果から、誘電体層の

材料には、上記式中のYおよびZが $20 \leq Y \leq 70$ 且つ $10 \leq Z \leq 50$ を満たす組成範囲の材料が好ましいことが確認された。

【0206】(実施例4) 実施例4では、高い密着性および高い繰り返し書き換え性能を同時に達成することを目的として、 ZrSiO_4 とZnSとを混合した Zr-Zn-S-O 系材料層を誘電体層に用いた。本実施例においても、実施例1と同様に第1の誘電体層2および第2の誘電体層6が互いに同じ組成を有する材料から成る情報記録媒体25 (図1) を、これら誘電体層の材料を表4に示すように種々変化させて作製した。実施例4では、 $(\text{ZrSiO}_4)_A(\text{ZnS})_{100-A}$ (mol%)

(式中、(Sの原子数)/(Znの原子数)はほぼ1である) と表記される系の材料について誘電体層に用いるのに適した組成範囲を調べるために、第1および第2の誘電体層の材料を、表4に示すように ZrSiO_4 の含有率A (モル%) を種々変化させて情報記録媒体を作製した。

【0207】本実施例の情報記録媒体も、実施例2と同じく、第1および第2の誘電体層の材料が表4に示す材料から成る点を除いて、実施例1の情報記録媒体25と同様の構成とし、第1および第2の誘電体層の成膜工程を変更した点を除いてこれと同様の条件で作製した。サンプル番号4-1~4-9の情報記録媒体を作製するために、第1の誘電体層および第2の誘電体層の成膜工程において、表4に示す所定の組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット (直径100mm、厚み6mm) をそれぞれ用いた。また、第1の誘電体層および第2の誘電体層の成膜工程は、実施例2と同じ条件で実施した。

【0208】以上のようにして得られたサンプル番号4

51

－1～4－9の情報記録媒体について、実施例1と同様に、誘電体層の密着性および情報記録媒体の繰り返し書き換え性能を評価した。これらの結果を、繰り返し書き換え性能の評価の際に求めたピークパワー（Pp）と共に表4に示す。また、実施例1にて作製したサンプル*

サンプル 番号	第1および第2の誘電体層の材料 ($(\text{ZrSiO}_4)_A(\text{ZnS})_{100-A}$ (mol%))	剥離	繰り返し回数	ピークパワー Pp (mW)
1-3	ZnS	無し	1000	14.0
4-1	$(\text{ZrSiO}_4)_A(\text{ZnS})_{98}$	無し	2000	10.0
4-2	$(\text{ZrSiO}_4)_{11}(\text{ZnS})_{89}$	無し	3000	10.1
4-3	$(\text{ZrSiO}_4)_{16}(\text{ZnS})_{84}$	無し	5000	10.2
4-4	$(\text{ZrSiO}_4)_{23}(\text{ZnS})_{77}$	無し	9000	10.4
4-5	$(\text{ZrSiO}_4)_{33}(\text{ZnS})_{67}$	無し	100000	10.6
4-6	$(\text{ZrSiO}_4)_{43}(\text{ZnS})_{57}$	無し	100000 以上	10.8
4-7	$(\text{ZrSiO}_4)_{54}(\text{ZnS})_{46}$	無し	100000 以上	11.0
4-8	$(\text{ZrSiO}_4)_{67}(\text{ZnS})_{33}$	無し	100000 以上	11.2
4-9	$(\text{ZrSiO}_4)_{77}(\text{ZnS})_{23}$	有り	100000 以上	11.4
1-8	ZrSiO ₄	有り	100000 以上	11.5
比較	$(\text{ZnS})_{90}(\text{SiO}_2)_{10}$ (従来構成)	無し	100000 以上	11.0

【0210】表4に示すように、 $(\text{ZrSiO}_4)_A(\text{ZnS})_{100-A}$ (mol%) の式にて表記され、 $A \leq 67$ を満たす組成範囲のZrSiO₄－ZnS系の材料を誘電体層の材料に用いた情報記録媒体（サンプル番号1－3および4－1～4－8）において、剥離が発生せず、よって高い密着性が確保できた。また、上記式中、 $33 \leq A$ の組成範囲のZrO₂－ZnS系の材料を誘電体層の材料に用いた情報記録媒体（サンプル番号4－5～4－9および1－8）において、繰り返し回数が100000回に達した。よって、 $33 \leq A \leq 67$ の組成範囲のもの（サンプル番号4－5～4－8）で、剥離が発生せず、100000回の繰り返し回数を得られた。また、この組成範囲において、従来構成のものとはほぼ同等のピークパワーPpが得られた。従って、誘電体層の材料には、上記式中のAが $33 \leq A \leq 67$ を満たす組成範囲の材料が好ましいことが確認された。このように、本発明に言うZr－Zn－S－O系材料層を誘電体層に用いると、界面層の存在しない構成の、図1に示す情報記録媒体25において、従来構成とはほぼ同等もしくはそれ以上の性能が得られた。

【0211】（実施例5）実施例5では、Zr－Zn－S－O系材料層においてZn－Sの形態で存在するZnとSとの好ましい組成比の範囲を調べた。本実施例においても、実施例1と同様に、第1の誘電体層および第2の誘電体層が互いに同じ組成を有する材料から成る情報記録媒体25を、これら誘電体層の材料を表5に示すように種々変化させて作製した。実施例5では、 $(\text{ZrSiO}_4)_A(\text{ZnS})_{100-A}$ (mol%) と表記される

52

*ル番号1－3および1－8の情報記録媒体についても同様に評価した結果を表4に示す。

【0209】

【表4】

系の材料について誘電体層に用いるのに適した組成範囲を調べるために、第1および第2の誘電体層の材料を、表5に示すように、 $33 \leq A \leq 67$ の範囲において、（Sの原子数）／（Znの原子数）を種々変化させて情報記録媒体を作製した。ここで、 $A = 33, 43, 54$ および67の各条件につき、（Sの原子数）／（Znの原子数）＝0.5、1.5、2、および2.5となる16種類の組成について調べた。

【0212】本実施例の情報記録媒体も、実施例2と同じく、第1および第2の誘電体層の材料が表5に示す材料から成る点を除いて、実施例1の情報記録媒体25と同様の構成とし、第1および第2の誘電体層の成膜工程を変更した点を除いてこれと同様の条件で作製した。サンプル番号5－1～5－16の情報記録媒体を作製するために、第1の誘電体層および第2の誘電体層の成膜工程において、表5に示す所定の組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット（直径100mm、厚み6mm）をそれぞれ用いた。また、第1の誘電体層および第2の誘電体層の成膜工程は、実施例2と同じ条件で実施した。

【0213】以上のようにして得られたサンプル番号5－1～5－16の情報記録媒体について、実施例1と同様に誘電体層の密着性および情報記録媒体の繰り返し書き換え性能を評価した。これらの結果を、繰り返し書き換え性能の評価の際に求めたピークパワー（Pp）と共に表5に示す。また、実施例4にて作製したサンプル番号4－5～4－8の情報記録媒体についても同様に評価した結果を表5に示す。尚、以下、（Sの原子数）

／(Znの原子数)を単にS/Znとも表記する。
【0214】

*【表5】

*

サンプル 番号	A	S/Zn	(ZrSiO ₄) _A (Zn-S) _{100-A} (mol%)	剥離	繰り返し回数	ピークパワー Pp (mW)
5-1	33	0.5	(ZrSiO ₄) ₃₃ (Zn ₁ S _{0.5}) ₆₇	有り	100000 以上	10.7
4-5		1	(ZrSiO ₄) ₃₃ (ZnS) ₆₇	無し	100000	10.6
5-2		1.5	(ZrSiO ₄) ₃₃ (Zn _{1.5} S _{1.5}) ₆₇	無し	50000	10.5
5-3		2	(ZrSiO ₄) ₃₃ (Zn ₂ S ₂) ₆₇	無し	10000	10.4
5-4		2.5	(ZrSiO ₄) ₃₃ (Zn _{2.5} S _{2.5}) ₆₇	無し	1000	10.3
5-5	48	0.5	(ZrSiO ₄) ₄₈ (Zn ₁ S _{0.5}) ₅₂	有り	100000 以上	10.9
4-6		1	(ZrSiO ₄) ₄₈ (ZnS) ₅₂	無し	100000 以上	10.8
5-6		1.5	(ZrSiO ₄) ₄₈ (Zn _{1.5} S _{1.5}) ₅₂	無し	70000	10.7
5-7		2	(ZrSiO ₄) ₄₈ (Zn ₂ S ₂) ₅₂	無し	20000	10.6
5-8		2.5	(ZrSiO ₄) ₄₈ (Zn _{2.5} S _{2.5}) ₅₂	無し	3000	10.5
5-9	54	0.5	(ZrSiO ₄) ₅₄ (Zn ₁ S _{0.5}) ₄₆	有り	100000 以上	11.1
4-7		1	(ZrSiO ₄) ₅₄ (ZnS) ₄₆	無し	100000 以上	11.0
5-10		1.5	(ZrSiO ₄) ₅₄ (Zn _{1.5} S _{1.5}) ₄₆	無し	100000	10.9
5-11		2	(ZrSiO ₄) ₅₄ (Zn ₂ S ₂) ₄₆	無し	30000	10.8
5-12		2.5	(ZrSiO ₄) ₅₄ (Zn _{2.5} S _{2.5}) ₄₆	無し	5000	10.7
5-13	67	0.5	(ZrSiO ₄) ₆₇ (Zn ₁ S _{0.5}) ₃₃	有り	100000 以上	11.3
4-8		1	(ZrSiO ₄) ₆₇ (ZnS) ₃₃	無し	100000 以上	11.2
5-14		1.5	(ZrSiO ₄) ₆₇ (Zn _{1.5} S _{1.5}) ₃₃	無し	100000 以上	11.1
5-15		2	(ZrSiO ₄) ₆₇ (Zn ₂ S ₂) ₃₃	無し	50000	11.0
5-16		2.5	(ZrSiO ₄) ₆₇ (Zn _{2.5} S _{2.5}) ₃₃	無し	9000	10.9
比較			(ZnS) ₃₃ (SiO ₂) ₂₀ (従来構成)	無し	100000 以上	11.0

【0215】表5に示すように、(ZrSiO₄)_A(Zn-S)_{100-A} (mol%) の式にて表記され (式中、 $33 \leq A \leq 67$)、S/Zn=0.5を満たす(ZrSiO₄)-(Zn-S)系の材料を誘電体層の材料に用いた全ての情報記録媒体 (サンプル番号5-1、5-5、5-9および5-13) で剥離が発生した。他方、S/Zn=1~2.5である(ZrSiO₄)-(Zn-S)系の材料を誘電体層の材料に用いた他の情報記録媒体 (4-5~4-8、5-2~5-4、5-6~5-8、5-10~5-12および5-14~5-16) で 40 は、剥離は発生しなかった。

【0216】密着性評価試験は所定条件下に100時間放置したときの剥離の有無に基づくものであるが、更に、剥離が発生するまで密着性評価試験と同条件 (90℃で相対湿度80%) 下で放置し続けたところ、S/Znが大きいほど、剥離が発生するまでの時間が長くなった。具体的には、S/Zn=1では200時間、S/Zn=1.5では300時間、S/Zn=2では400時間、S/Zn=2.5で500時間、剥離が発生しなかった。

【0217】また、上記式中、S/Zn=2.5を満たす(ZrSiO₄)-(Zn-S)系の材料を誘電体層の材料に用いた情報記録媒体 (サンプル番号5-4、5-8、5-12および5-16) で、繰り返し回数が10000回に満たなかった。他方、S/Zn=0.5~2.0である(ZrSiO₄)-(Zn-S)系の材料を誘電体層の材料に用いた他の情報記録媒体 (4-5~4-8、5-1~5-3、5-5~5-7、5-9~5-11および5-13~5-15) では、10000回以上の繰り返し回数を得られた。

【0218】また、全ての情報記録媒体 (サンプル番号4-5~4-8および5-1~5-16) において、従来構成のものとはほぼ同等のピークパワーPpが得られた。上記式中、Aが同一の場合、S/Znが大きいほうが、情報記録媒体のピークパワーが低く、記録感度は高感度になった。

【0219】従って、高い密着性および高い繰り返し書き換え性能を同時に実現するためには、誘電体層の材料には、上記式中のAが $33 \leq A \leq 67$ を満たし、かつ、 $1 \leq (S \text{ の原子数 }) / (Zn \text{ の原子数 }) \leq 2$ を満たす組

55

成範囲の材料が好ましいことが確認された。

【0220】なお、 $(ZrO_2)_x(Zn-S)_{100-x}$ (mol%) (式中、 $50 \leq x \leq 80$) にて表記される $(ZrO_2) - (Zn-S)$ 系の材料、および $(ZrO_2)_y(SiO_2)_z(Zn-S)_{100-y-z}$ (mol%) (式中、 $50 \leq y+z \leq 80$ 、 $20 \leq y \leq 70$ 、 $10 \leq z \leq 50$) にて表記される $(ZrO_2) - (SiO_2) - (Zn-S)$ 系の材料についても同様に、 $1 \leq (S \text{の原子数}) / (Zn \text{の原子数}) \leq 2$ を満たすことが好ましいという結果が得られた。

【0221】(実施例6) 実施例6では、実施の形態2にて図2を参照しながら上述した情報記録媒体26と同様の構造を有し、第1の誘電体層および第2の誘電体層が互いに異なる組成を有する材料から成り、第2の誘電体層と記録層との間に第2の界面層を備える情報記録媒体を作製した。

【0222】本実施例の情報記録媒体26は次のようにして作製した。まず、基板1として、深さ56nm、トラックピッチ(基板の主面に平行な面内におけるグループ表面およびランド表面の中心間距離) $0.615 \mu m$ の案内溝が片側表面に予め設けられた、直径120mm、厚み0.6mmの円形のポリカーボネート基板を準備した。

【0223】この基板1の上に、 $(ZrSiO_4)_{54}(ZnS)_{46}$ (mol%) の第1の誘電体層2を150nmの厚さで、 $Ge_{27}Sn_8Sb_{12}Te_{53}$ (原子%) 記録層4を9nmの厚さで、 $Ge-Cr-N$ の第2の界面層105を3nmの厚さで、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ (mol%) の第2の誘電体層106を50nmの厚さで、 $Ge_{80}Cr_{20}$ (原子%) の光吸収補正層7を40nmの厚さで、 $Ag-Pd-Cu$ の反射層8を80nmの厚さで、スパッタリング法により順次成膜した。ここで、第2の界面層105および第2の誘電体層106の各材料は、図9を参照しながら上述した従来の情報記録媒体31におけるものと同様である。

【0224】本実施例の情報記録媒体26は、第1の誘電体層2の成膜工程を変更した点ならびに記録層4の成*

56

*膜工程と第2の誘電体層106の成膜工程との間に第2の界面層105の成膜工程を追加した点を除いて、実施例1のサンプル番号1-1の情報記録媒体の場合と同様にして作製した。第1の誘電体層2の成膜工程においては、 $(ZrSiO_4)_{54}(ZnS)_{46}$ (mol%) の組成を有するスパッタリングターゲット(直径100mm、厚み6mm)を成膜装置に取り付け、パワー400Wで、Arガス(100%)を導入して、約0.13Paの圧力下、高周波スパッタリングを行った。第2の界面層105を成膜する工程は、実施例1にて上述した比較例の従来構成の情報記録媒体31の作製方法における第2の界面層105を成膜する工程と同様にして実施した。尚、第2の誘電体層106を成膜する工程は、実施例1にて上述したサンプル番号1-1の情報記録媒体25の作製方法における第2の誘電体膜6を成膜する工程と同様であり、従来構成の情報記録媒体31の作製方法における第2の誘電体層106を成膜する工程と同様でもある。

【0225】以上のようにして得られたサンプル番号6-1の情報記録媒体26について、誘電体層の密着性および情報記録媒体の繰り返し書き換え性能を、実施例1にて上述したのと同様にして評価したが、本実施例では、密着性の評価は、記録層4とこれに接する第1の誘電体層2との間で剥離が発生していないかどうか調べることににより実施した。また、繰り返し書き換え性能の評価は、グループ記録だけでなくランド記録も行って(即ち、ランド-グループ記録により)グループ記録およびランド記録のそれぞれについて繰り返し回数を調べることににより実施した。これらの結果を、繰り返し書き換え性能の評価の際に求めたピークパワー(Pp)およびバイアスパワー(Pb)と共に表6に示す。加えて、比較のために、実施例1にて作製した図9に示す従来構成の情報記録媒体31について同様に評価した結果も表6に示す。

【0226】

【表6】

サンプル 番号	剥離	グループ記録			ランド記録		
		繰り返し回数	パワー (mW)		繰り返し回数	パワー (mW)	
			Pp	Pb		Pp	Pb
6-1	無し	100000 以上	10.8	4.9	100000 以上	11.1	5.0
比較	無し	100000 以上	11.0	5.0	100000 以上	11.8	5.2

【0227】表6に示すように、第1の誘電体層2の材料のみに $(ZrSiO_4)_{54}(ZnS)_{46}$ (mol%) を用い、基板1の上にスパッタリング法により形成する層(即ち、反射層8までの層)の層数を6層とした本実施例のサンプル番号6-1の情報記録媒体26で、総数を7層とした比較例の従来構成の情報記録媒体31と同等の密着性、繰り返し回数、ピークパワー、およびバイ

アスパワーが得られた。尚、本実施例では、第1の誘電体層2として、 $(ZrSiO_4)_{54}(ZnS)_{46}$ (mol%) の組成を有する材料から成る層($Zr-Zn-S-O$ 系材料層)を用いたが、この組成は一例であり、 $ZrSiO_4-ZnS$ 系の材料では、 $ZrSiO_4$ の含有率が33~67mol%である組成範囲に亘って、本実施例と同様に良好な結果が得られた。さらに、第1の誘電

57

体層2として、他のZr-Zn-S-O系材料層を用いてもよい。

【0228】（実施例7）実施例7では、実施の形態3にて図3を参照しながら上述した情報記録媒体27と同様の構造を有し、第1の誘電体層および第2の誘電体層が異なる組成を有する材料から成り、第1の誘電体層と記録層との間に第1の界面層を備える情報記録媒体を作製した。

【0229】本実施例の情報記録媒体27は次のようにして作製した。まず、実施例1と同様の基板1を準備し、この基板1の上に、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀(mol%)の第1の誘電体層102を150nmの厚さで、Ge-Cr-Nの第1の界面層103を5nmの厚さで、Ge₂₇Sn₈Sb₁₂Te₅₃(原子%)の記録層4を9nmの厚さで、(ZrSiO₄)₅₄(ZnS)₄₆の第2の誘電体層6を50nmの厚さで、Ge₈₀Cr₂₀(原子%)の光吸収補正層7を40nmの厚さで、Ag-Pd-Cuの反射層8を80nmの厚さで、スパッタリング法により順次成膜した。ここで、第1の誘電体層102および第1の界面層103の各材料は、図9を参照しながら上述した従来の情報記録媒体31におけるものと同様である。

【0230】本実施例の情報記録媒体27は、第1の誘電体層102の成膜工程と記録層4の成膜工程との間に第1の界面層103の成膜工程を追加した点ならびに第2の誘電体層6の成膜工程を変更した点を除いて、実施*

58

*例1のサンプル番号1-1の情報記録媒体の場合と同様にして作製した。第1の界面層103を成膜する工程は、実施例1にて上述した比較例の従来構成の情報記録媒体31の作製方法における第1の界面層を成膜する工程と同様にして実施した。また、第2の誘電体層6の成膜工程は、(ZrSiO₄)₅₄(ZnS)₄₆の組成を有するスパッタリングターゲット（直径100mm、厚み6mm）を用い、成膜装置に導入するガスをArガス（100%）とし、パワーを400Wとし、圧力を約0.13Paとして実施した。尚、第1の誘電体層102を成膜する工程は、実施例1にて上述したサンプル番号1-1の情報記録媒体25の作製方法における第1の誘電体層2を成膜する工程と同様であり、従来構成の情報記録媒体31の作製方法における第1の誘電体層2を成膜する工程と同様でもある。

【0231】以上のようにして得られた本実施例のサンプル番号7-1の情報記録媒体27について、誘電体層の密着性および情報記録媒体の繰り返し書き換え性能を、実施例1にて上述したのとほぼ同様にして評価したが、本実施例では、密着性の評価は、記録層4とこれに接する第2の誘電体層6との間で剥離が発生していないかどうか調べることにより実施した。これらの結果を、繰り返し書き換え性能の評価の際に求めたピークパワー(Pp)と共に表7に示す。

【0232】

【表7】

サンプル番号	剥離	グループ記録			ランド記録		
		繰り返し回数	パワー (mW)		繰り返し回数	パワー (mW)	
			Pp	Pb		Pp	Pb
7-1	無し	100000 以上	10.5	4.7	100000 以上	10.8	4.9
比較	無し	100000 以上	11.0	5.0	100000 以上	11.3	5.2

【0233】表7に示すように、第2の誘電体層6の材料のみに(ZrSiO₄)₅₄(ZnS)₄₆(mol%)を用い、基板1の上にスパッタリング法により形成する層（即ち、反射層8までの層）の層数を6層とした本実施例のサンプル番号7-1の情報記録媒体27で、総数を7層とした比較例の従来構成の情報記録媒体31と同等の密着性、繰り返し回数、ピークパワー、およびバイアスパワーが得られた。また、本実施例にて作製したサンプル番号7-1の情報記録媒体27の（凹凸のない平面部における）Rc実測値は20%であり、Ra実測値は3%であった。尚、本実施例では、第2の誘電体層6として、(ZrSiO₄)₅₄(ZnS)₄₆(mol%)の組成を有する材料から成る層（Zr-Zn-S-O系材料層）を用いたが、この組成は一例であり、ZrSiO₄-ZnS系の材料では、ZrSiO₄の含有率が33~67mol%である組成範囲に亘って、本実施例と同様に良好な結果が得られた。さらに、第2の誘電体層6として、他のZr-Zn-S-O系材料層を用いてもよ

い。

【0234】（実施例8）実施例8では、実施の形態4にて図4を参照しながら上述した情報記録媒体28と同様の構造を有する情報記録媒体を作製した。

【0235】本実施例の情報記録媒体28は次のようにして作製した。まず、基板101として、深さ21nm、トラックピッチ（基板の主面に平行な面内におけるグループ表面およびグループ表面の中心間距離）0.32μmの案内溝が片側表面に予め設けられた、直径120mm、厚み1.1mmの円形のポリカーボネート基板を準備した。

【0236】この基板101の上に、Ag-Pd-CuおよびAlCrの2層構造の反射層8をそれぞれ80nmおよび10nmの厚さで、(ZrSiO₄)₅₄(ZnS)₄₆(mol%)の第2の誘電体層6を16nmの厚さで、Ge_{37.5}Sb₁₁Te_{51.5}(原子%)の記録層4を11nmの厚さで、(ZrSiO₄)₅₄(ZnS)₄₆(mol%)の第1の誘電体層2を68nmの厚さ

59

で、スパッタリング法により順次成膜した。

【0237】反射層8を成膜する工程は、次のようにして実施した。まず、Ag-Pd-Cuの層を、実施例1のサンプル番号1-1の情報記録媒体の作製方法における反射層の成膜工程と同様にして形成した。次いで、AlCrの組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット（直径100mm、厚み6mm）を成膜装置に取り付け、Arガス（100%）を導入して、約0.4Paの圧力下、パワー200Wで直流スパッタリングを行った。これにより、Ag-Pd-Cuの層の上AlCrの層を形成し、2層構造の反射層8を形成した。

【0238】第2の誘電体層6を成膜する工程においては、(ZrSiO₄)₅₄(ZnS)₄₆(mol%)の組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット（直径100mm、厚み6mm）を成膜装置に取り付け、パワー400Wで、Arガス（100%）を導入して、約0.13Paの圧力下、高周波スパッタリングを行った。

【0239】記録層4を成膜する工程においては、Ge-Sb-Te系材料から成るスパッタリングターゲット（直径100mm、厚み6mm）を成膜装置に取り付け、パワー100Wで、Arガス（97%）とN₂ガス（3%）の混合ガスを導入して直流スパッタリングを行った。スパッタ時の圧力は約0.13Paとした。

【0240】第1の誘電体層2を成膜する工程は、第1の誘電体層2および第2の誘電体層6が実質的に同じ組成を有するように、層厚さを変えたこと以外は上記の第2の誘電体層6を成膜する工程と同様にして、実施した。

【0241】以上のようにして基板101の上に反射層8、第2の誘電体層6、記録層4および第1の誘電体層2を順次成膜して積層体を形成した後、紫外線硬化性樹脂を第1の誘電体層2の上に塗布し、塗布した紫外線硬化性樹脂の上に、ダミー基板110として直径120mm、厚み90μmの円形のポリカーボネート基板を密着させた。そして、ダミー基板110の側から紫外線を照射して樹脂を硬化させた。これにより、硬化した樹脂から成る接着層9が10μmの厚さで形成され、ダミー基板110を接着層9を介して積層体に貼り合わせた。

【0242】貼り合わせ後、初期化工程として、波長670nmの半導体レーザを使って、情報記録媒体28の記録層4を、半径22~60mmの範囲の環状領域内でほぼ全面に亘って結晶化させた。これにより初期化工程が終了し、サンプル番号8-1の情報記録媒体28の作製が完了した。

【0243】加えて、比較のために、第1の誘電体層2と記録層4との間および第2の誘電体層6と記録層4との間に、Ge-Cr-Nの第1の界面層103および第2の界面層105をそれぞれ備え、且つ、第1の誘電体層2および第2の誘電体層6に代えて、(ZnS)

60

80(SiO₂)₂₀(mol%)の第1の誘電体層102および第2の誘電体層106を備える点を除いて、本実施例の情報記録媒体と同様の構成を有する、比較例の情報記録媒体を作製した（図示せず）。第1の界面層103および第2の界面層105はいずれも厚さ5nmで形成した。

【0244】この比較例の情報記録媒体は、第1の界面層103および第2の界面層105を成膜する工程ならびに第1の誘電体層102および第2の誘電体層106を成膜する工程を、実施例1にて作製した比較例の従来構成の情報記録媒体31の作製方法におけるものと同様にして実施した点を除いて、本実施例の情報記録媒体の作製方法と同様にして作製した。

【0245】以上のようにして得られたサンプル番号8-1の情報記録媒体28および比較例の情報記録媒体（図示せず）について、誘電体層の密着性および情報記録媒体の繰り返し書き換え性能を評価した。これらの結果を、繰り返し書き換え性能の評価の際に求めたピークパワー（Pp）と共に表8に示す。

【0246】本実施例にて、情報記録媒体28における誘電体層の密着性の評価は実施例1と同様の条件で行った。これに対して、情報記録媒体28の繰り返し書き換え性能の評価は、実施例1と同じく繰り返し回数を指標とした点は共通するが、実施例1とは異なる条件によった。

【0247】情報記録媒体28の繰り返し書き換え性能の評価に際し、実施例1の場合と同様の構成の情報記録システムにて、波長405nmの半導体レーザと開口数0.85の対物レンズを使用し、23GB容量相当の記録を行った。情報記録媒体28を回転させる線速度は5m/秒とした。また、CNR（即ち、信号振幅とノイズの比）および消去率の測定には、スペクトラムアナライザを用いた。

【0248】まず、繰り返し回数を決定する際の測定条件を決めるために、ピークパワー（Pp）およびバイアスパワー（Pb）を以下の手順で設定した。レーザ光12を、高パワーレベルのピークパワー（mW）と低パワーレベルのバイアスパワー（mW）との間でパワー変調しながら情報記録媒体28に向けて照射して、マーク長0.16μmの2T信号を記録層4の同一のグループ表面に10回記録した。2T信号を10回記録した後、CNRを測定した。2T信号の10回記録の際、バイアスパワーを一定の値に固定し、ピークパワーを種々変化した各記録条件についてCNRを測定し、信号振幅が飽和するときの最小のピークパワーの1.2倍のパワーをPpに設定した。また、上記と同様にして2T信号を10回記録した後、信号を再生して2T信号の振幅を測定し、さらに、該グループ表面に9T信号を1回重ね書きし、信号を再生して2T信号の振幅を測定し、10回記録後に測定した振幅を基準とする2T信号の減衰率を消

61

去率として求めた。2 T 信号の 10 回記録および 9 T 信号の 1 回重ね書きの際、ピークパワーを先に設定した P_p に固定し、バイアスパワーを種々変化させた各パワー条件について、以上のように定義される消去率を求め、消去率が 25 dB 以上となるバイアスパワー範囲の中心値を P_b に設定した。システムのレーザパワー上限値を考慮すれば、 $P_p \leq 7 \text{ mW}$ 、 $P_b \leq 3.5 \text{ mW}$ を満足することが望ましい。

【0249】繰り返し書き換え性能の指標となる繰り返し回数は、本実施例では CNR および消去率に基づいて決定した。上記のようにして設定した P_p と P_b とでレーザ光をパワー変調しながら情報記録媒体 28 に向けて照射して、2 T 信号を同一のグループ表面に所定回数繰り返し書き換えて連続記録した後、CNR を測定し、また、消去率を求めた。消去率は、上記と同様に、所定回数記録した後およびその上に 9 T 信号を 1 回重ね書きした後に 2 T 信号を測定し、所定回数記録した後に測定した 2 T 信号の振幅に対する、9 T 信号を 1 回重ね書きした後に測定した 2 T 信号の振幅の減衰率により求めた。繰り返し回数は、1、2、3、5、10、100、200、500、1000、2000、3000、5000、7000、10000 回とした。10 回繰り返しした場合の CNR および消去率を基準として、CNR が 2 dB 低下するか、または消去率が 5 dB 低下したときを繰り返し書き換えの限界と判断し、このときの繰り返し回数により繰り返し書き換え性能を評価した。もちろん、繰り返し回数が大きいほど繰り返し書き換え性能が高い。情報記録媒体 28 の繰り返し書き換え回数は 1 万回以上が好ましい。

【0250】

【表 8】

サンプル 番号	剥離	グループ記録		
		繰り返し回数	パワー (mW)	
			P_p	P_b
8-1	無し	10000 以上	5.0	2.8
比較	無し	10000 以上	5.0	2.4

【0251】本実施例のサンプル番号 8-1 の情報記録媒体 28 では、図 1 に示すような情報記録媒体 25 と比べて、基板上への各層の成膜順が逆であること、記録条件（レーザ波長やレンズの開口数）が異なること、ならびに記録容量が約 5 倍に増えていることに関係なく、第 1 の誘電体層 2 および第 2 の誘電体層 6 として、 $(\text{ZrSiO}_4)_{54}(\text{ZnS})_{46}(\text{mol}\%)$ の組成を有する材料から成る層（ Zr-Zn-S-O 系材料層）を用いることによって、界面層を設けることなく、良好な性能が得られた。また、本実施例にて作製したサンプル番号 8-1 の情報記録媒体 28 の（凹凸のない平面部における） R_c 実測値は 2.0 % であり、 R_a 実測値は 3 % であった。表 8 から、サンプル番号 8-1 の情報記録媒体 28 は、第 1 および第 2 の界面層を設けた比較例の情報記

62

録媒体と同等の性能を示すことが確認された。

【0252】本実施例のサンプル番号 8-1 の情報記録媒体 28 では、第 1 および第 2 の誘電体層の双方に $\text{ZrSiO}_4\text{-ZnS}$ の系の材料から成る層を用いたが、他の Zr-Zn-S-O 系材料層を用いてもよい。

【0253】また、本実施例の情報記録媒体 28 では、第 1 および第 2 の誘電体層の双方に Zr-Zn-S-O 系材料層を用いることとしたが、本発明はこれに限定されない。一例として、第 1 および第 2 の誘電体層のいずれか一方に Zr-Zn-S-O 系材料層を用い、他方の誘電体層に、例えば従来の $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}(\text{mol}\%)$ の組成を有する材料を用い、該他方の誘電体層と記録層との間に界面層を設ける構成としてもよい。この場合においても、本実施例と同様な結果が得られた。従って、誘電体層として Zr-Zn-S-O 系材料層を用いることにより、従来、第 1 および第 2 の誘電体層と記録層との間にそれぞれ用いていた 2 つの界面層のうち少なくとも一方、好ましくは双方を減らすことができ、且つ、比較例の情報記録媒体と同等の性能を確保することができる。

【0254】（実施例 9）実施例 9 では、実施の形態 5 にて図 5 を参照しながら上述した情報記録媒体 29 と同様の構造を有する情報記録媒体を作製した。

【0255】本実施例の情報記録媒体 29 は次のようにして作製した。まず、実施例 8 と同様の基板 101 を準備し、この基板 101 の上に、 Ag-Pd-Cu および AlCr の 2 層構造の第 2 の反射層 20 をそれぞれ 80 nm および 10 nm の厚さで、 $(\text{ZrSiO}_4)_{43}(\text{ZnS})_{57}(\text{mol}\%)$ の第 5 の誘電体層 19 を 16 nm の厚さで、 $\text{Ge}_{37.5}\text{Sb}_{11}\text{Te}_{51.5}$ （原子%）の第 2 の記録層 18 を 11 nm の厚さで、 $(\text{ZrSiO}_4)_{43}(\text{ZnS})_{57}(\text{mol}\%)$ の第 4 の誘電体層 17 を 68 nm の厚さで、スパッタリング法により順次成膜した。これにより、基板 101 の上に、第 2 情報層 22 が形成された。

【0256】第 2 の反射層 20 および第 2 の記録層 18 を成膜する工程は、実施例 8 の情報記録媒体 28 の作製方法における、反射層 8 および記録層 4 を成膜する工程と同様の条件でそれぞれ実施した。また、第 5 の誘電体層 19 および第 4 の誘電体層 17 を成膜する工程は、 $(\text{ZrSiO}_4)_{43}(\text{ZnS})_{57}(\text{mol}\%)$ の組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット（直径 100 mm、厚み 6 mm）を用いたこと以外は、実施例 8 の情報記録媒体 28 の作製方法における第 2 の誘電体層 6 および第 1 の誘電体層 2 を成膜する工程とそれぞれ同様の条件で実施した。

【0257】次に、第 2 情報層 22 の上に、例えばスピンコートにより、紫外線硬化性樹脂を塗布し、塗布した紫外線硬化性樹脂の上に、表面に案内溝が設けられたポリカーボネート基板を、その案内溝を密着させて配置す

63

る。そして、ポリカーボネート基板の側から紫外線を照射して樹脂を硬化させ、ポリカーボネート基板を中間層 16 から剥離した。これにより、硬化した樹脂から成り、溝を転写した中間層 16 が $30\mu\text{m}$ の厚さで形成された。

【0258】そして、第 1 の初期化工程として、波長 670nm の半導体レーザを使って、第 2 情報層 22 の第 2 の記録層 18 を、半径 $22\sim 60\text{mm}$ の範囲の環状領域内でほぼ全面に亘って結晶化させた。

【0259】次に、以上のようにして得た積層体の中間層 16 の上に、 TiO_2 の第 3 の誘電体層 15 を 15nm の厚さで、 Ag-Pd-Cu の第 1 の反射層 14 を 10nm の厚さで、 $(\text{ZrSiO}_4)_{43}(\text{ZnS})_{57}(\text{mol}\%)$ の第 2 の誘電体層 6 を 12nm の厚さで、 $\text{Ge}_{38}\text{Sb}_{10}\text{Te}_{52}$ (原子%) の第 1 の記録層 13 を 6nm の厚さで、 $(\text{ZrSiO}_4)_{43}(\text{ZnS})_{57}(\text{mol}\%)$ の第 1 の誘電体層 2 を 45nm の厚さで、スパッタリング法により順次成膜した。これにより、第 1 情報層 21 が形成された。尚、必要に応じて、第 1 の反射層 14 と第 2 の誘電体層 6 との間に Cr_2O_3 の薄膜層を 5nm の厚さで設けてもよい。

【0260】第 3 の誘電体層 15 を成膜する工程においては、 TiO_2 の組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット (直径 100mm 、厚み 6mm) を用い、パワー 400W で、 Ar ガス (97%) と O_2 ガス (3%) との混合ガスを導入して、約 0.13Pa の圧力下、高周波スパッタリングを行った。

【0261】第 1 の反射層 14 を成膜する工程は、層厚さを変えたこと以外は、上記の第 2 の反射層 20 における Ag-Pd-Cu の層の形成条件と同様の条件で実施した。

【0262】第 2 の誘電体層 6 を成膜する工程は、 $(\text{ZrSiO}_4)_{43}(\text{ZnS})_{57}$ の組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット (直径 100mm 、厚み 6mm) を成膜装置に取り付け、パワー 500W で、 Ar ガス (100%) を導入して、約 0.13 の圧力下、高周波スパッタリングを行った。

【0263】第 1 の記録層 13 を成膜する工程においては、 Ge-Sb-Te 系材料から成るスパッタリングターゲット (直径 100mm 、厚み 6mm) を成膜装置に取り付け、パワー 50W で、 Ar ガス (100%) を導入して、直流スパッタリングを行った。スパッタ時の圧力は約 0.13Pa とした。

【0264】第 1 の誘電体層 2 を成膜する工程は、第 1 の誘電体層 2 および第 2 の誘電体層 6 が実質的に同じ組

64

成を有するように、層厚さを変えたこと以外は上記の第 2 の誘電体層 6 を成膜する工程と同様にして、実施した。

【0265】以上のようにして基板 101 の上に第 1 の誘電体層 2 まで成膜して積層体を形成した後、紫外線硬化性樹脂を第 1 の誘電体層 2 の上に塗布し、塗布した紫外線硬化性樹脂の上に、ダミー基板 110 として直径 120mm 、厚み $65\mu\text{m}$ の円形のポリカーボネート基板を密着させた。そして、ダミー基板 110 の側から紫外線を照射して樹脂を硬化させた。これにより、硬化した樹脂から成る接着層 9 が $10\mu\text{m}$ の厚さで形成され、ダミー基板 110 を接着層 9 を介して積層体に貼り合わせた。

【0266】貼り合わせ後、第 2 の初期化工程として、波長 670nm の半導体レーザを使って、第 1 情報層 21 の第 1 の記録層 13 を、半径 $22\sim 60\text{mm}$ の範囲の環状領域内でほぼ全面に亘って結晶化させた。これにより、サンプル番号 9-1 の情報記録媒体 29 の作製が完了した。

【0267】以上のようにして得られたサンプル番号 9-1 の情報記録媒体 29 について、第 1 情報層 21 および第 2 情報層 22 毎に、誘電体層の密着性および情報記録媒体の繰り返し書き換え性能を評価した。これらの結果を、繰り返し書き換え性能の評価の際に求めたピークパワー (Pp) およびバイアスパワー (Pb) と共に表 9 に示す。

【0268】本実施例にて、情報記録媒体 29 における誘電体層の密着性の評価は実施例 1 と同様の条件で行ったが、第 1 情報層 21 と第 2 情報層 22 のそれぞれについて剥離の有無を調べた点で異なる。また、情報記録媒体 29 の繰り返し書き換え性能の評価は、実施例 8 とほぼ同様の条件により行ったが、情報記録媒体 29 の第 1 情報層 21 と第 2 情報層 22 のそれぞれに 23GB 容量相当の記録を行って、第 1 情報層 21 と第 2 情報層 22 のそれぞれについて繰り返し回数を調べた点で異なる。第 1 情報層 21 に記録する際には、レーザ光 12 を第 1 の記録層 13 に焦点させ、第 2 情報層 22 を記録する際には、レーザ光 12 を第 2 の記録層 18 に焦点させた。システムのレーザパワー上限値を考慮すれば、第 1 の情報層 21 で $Pp \leq 14\text{mW}$ 、 $Pb \leq 7\text{mW}$ (第 2 情報層 22 では、第 1 情報層 21 を通ってきたレーザ光 12 を使うのでこれら Pp および Pb の約半分の値) を満足することが望ましい。

【0269】

【表 9】

サンプル 番号	第1情報層			ピークパワー Pp (mW)	第2情報層			ピークパワー Pp (mW)
	剥離	繰り返し回数			剥離	繰り返し回数		
9-1	無し	10000以上		11	無し	10000以上		5.5

【0270】表9に示すように、本実施例のサンプル番号9-1の情報記録媒体29では、図1に示すような情報記録媒体25と比べて、基板上への各層の成膜順が逆であること、基板上に2つ以上の情報層があること、記録条件が異なること、ならびに記録容量が約10倍に増えていることに関係なく、第1誘電体層2、第2誘電体層6、第4誘電体層17および第5の誘電体層19として、 $ZrSiO_4-ZnS$ の系の材料から成る層を用いることによって、良好な性能が得られた。また、本実施例にて作製したサンプル番号9-1の情報記録媒体29の（凹凸のない平面部における）第1情報層21のRc設計値は6%とし、Ra設計値は0.7%であった。第2情報層22のRc設計値は25%であり、Ra設計値は3%であった。

【0271】本実施例のサンプル番号9-1の情報記録媒体29では、第1の誘電体層2、第2の誘電体層6、第4の誘電体層17および第5の誘電体層19の全てに $ZrSiO_4-ZnS$ の系の材料から成る層を用いたが、他の $Zr-Zn-S-O$ 系材料層（例えば ZrO_2-SiO_2-ZnS の系の材料であって、 ZrO_2 および SiO_2 の含有量が異なる材料から成る層）を誘電体層に用いても良好な性能が得られた。

【0272】また、本実施例の情報記録媒体29では、第1の誘電体層2、第2の誘電体層6、第4の誘電体層17および第5の誘電体層19の全てに $Zr-Zn-S-O$ 系材料層を用いることとしたが、本発明はこれに限定されない。一例として、これら誘電体層のうち少なくとも一つに $Zr-Zn-S-O$ 系材料層を用い、残りの誘電体層に、例えば従来の $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ (mol%)の組成を有する材料を用い、該残りの誘電体層と記録層との間に界面層を設ける構成としてもよい。この場合においても本実施例と同様な結果が得られた。

【0273】さらに、本実施例の情報記録媒体29では、第1の誘電体層2、第2の誘電体層6、第4の誘電体層17および第5の誘電体層19の全てに、同じ組成の材料層を用いたが、これら誘電体層のうち少なくとも任意の二つについて、異なる組成の材料を用いることもできる。その場合にも本実施例の結果と同程度に良好な性能が得られた。

【0274】（実施例10）実施例10では、実施の形態6にて図6を参照しながら上述した情報記録媒体30と同様の構造を有する情報記録媒体を作製した。本実施例の情報記録媒体30においては、上述までの実施例1

～9の情報記録媒体における誘電体層とは異なり、第1の界面層3および第2の界面層5に $Zr-Zn-S-O$ 系材料層を用いたものである。

【0275】本実施例の情報記録媒体30は次のようにして作製した。まず、実施例1と同様の基板1を準備し、この基板1の上に、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ (mol%)の第1の誘電体層102を150nmの厚さで、 $(ZrSiO_4)_{54}(ZnS)_{46}$ (mol%)の第1の界面層3を5nmの厚さで、 $Ge_{27}Sn_{8}Sb_{12}Te_{53}$ (原子%)の記録層4を9nmの厚さで、 $(ZrSiO_4)_{54}(ZnS)_{46}$ (mol%)の第2の界面層5を5nmの厚さで、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ (mol%)の第2の誘電体層106を50nmの厚さで、 $Ge_{80}Cr_{20}$ (原子%)の光吸収補正層7を40nmの厚さで、 $Ag-Pd-Cu$ の反射層8を80nmの厚さで、スパッタリング法により順次成膜した。ここで、第1の誘電体層102および第2の誘電体層106の各材料は、図9を参照しながら上述した従来の情報記録媒体31に備えられるものと同様である。

【0276】この情報記録媒体30は、第1の界面層3および第2の界面層5の材料が異なる点を除いて、実施例1にて作製した従来構成の情報記録媒体31（図9を参照のこと）と同様であり、第1の界面層3および第2の界面層5の成膜工程を除いてこれと同様にして作製した。第1の界面層3および第2の界面層5の成膜工程は、 $(ZrSiO_4)_{54}(ZnS)_{46}$ (mol%)の組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット（直径100mm、厚み6mm）を成膜装置に取り付け、パワー400Wで、Arガス（100%）を導入して、約0.13Paの圧力下、高周波スパッタリングを行った。

【0277】以上のようにして得られたサンプル番号10-1の情報記録媒体30について、誘電体層の密着性および情報記録媒体の繰り返し書き換え性能を、実施例1にて上述したのと同様にして評価したが、本実施例では、密着性の評価は、記録層4とこれに接する界面層の間、より詳細には記録層と第1の界面層3および第2の界面層5の少なくとも一方との間で剥離が発生していないかどうか調べることにより実施した。また、繰り返し書き換え性能の評価は、グループ記録だけでなくランド記録も行って（即ち、ランドグループ記録により）グループ記録およびランド記録のそれぞれについて繰り返し回数を調べることにより実施した。これらの結果を10に示す。加えて、比較のために、実施例1にて

作製した図9に示す従来構成の情報記録媒体31について同様に評価した結果も表10に示す。

*【0278】

*【表10】

サンプル 番号	剥離	グループ記録			ランド記録		
		繰り返し回数	パワー (mW)		繰り返し回数	パワー (mW)	
			Pp	Pb		Pp	Pb
10-1	無し	100000 以上	10.6	4.7	100000 以上	11.0	4.9
比較	無し	100000 以上	11.0	5.0	100000 以上	11.3	5.2

【0279】表10に示すように、界面層の材料に(ZrSiO₄)₅₄(ZnS)₄₆(mol%)を用いた本実施例のサンプル番号10-1の情報記録媒体30で、比較例の従来構成の情報記録媒体31と同等の性能が得られた。

【0280】本実施例によれば、界面層としてZr-Zn-S-O系材料層を用い、情報記録媒体の層数は従来と同じであり、減らない。しかし、このようなZr-Zn-S-O系材料から成る界面層は、従来のGe-Cr-Nの界面層のように反応性スパッタリングに依らず、Arガスのみの雰囲気下でのスパッタリングで形成可能である。従って、本実施例によれば、界面層自体の組成バラツキや膜厚分布が従来のGe-Cr-Nの界面層よりも小さくなり、製造の容易性や安定性を向上させることができる。

【0281】尚、本実施例のサンプル番号10-1の情報記録媒体30では、第1の界面層3および第2の界面層5として、(ZrSiO₄)₅₄(ZnS)₄₆(mol%)の組成を有する材料から成る層(Zr-Zn-S-O系材料層)を用いたが、この組成は一例であり、他のZr-Zn-S-O系材料層を用いてもよい。また、第1の界面層3と第2の界面層5として、互いに組成の異なるZr-Zn-S-O系材料層を用いてもよい。

【0282】(実施例11)実施例11では、実施の形態4にて図4を参照しながら説明した情報記録媒体28と同様の構造を有する情報記録媒体を、記録層4の材料を種々変化させて作製した。

【0283】本実施例の情報記録媒体28は、第2の誘電体層および第1の誘電体層が共に(ZrO₂)₅₀(SiO₂)₃₀(ZnS)₂₀(mol%)から成り、記録層の材料が表11に示す材料(即ち、各サンプルにつき、Ge₃₅Sn₁₀Sb₄Te₅₁(原子%)、Ge₄₅Bi₄Te₅₁(原子%)、Ge₄₂Sn₃Bi₄Te₅₁(原子%)、Ge₄₅Sb₂Bi₂Te₅₁(原子%)、Ge₄₂Sn₃Sb₃Bi₁Te₅₁(原子%)、Ag₂In₃Sb₇₇Te₁₈(原子%)およびSb₇₇Te₁₈Ge₅(原子%))から成る点を除いて、実施例8の情報記録媒体28と同様の構成とし、第1および第2の誘電体層の成膜工程ならびに記録層の成膜工程を変更した点を除いてこれと同様にして作製した。

【0284】実施例8と同様に、基板101の上に、Ag-Pd-CuおよびAlCrの2層構造の反射層8を

それぞれ80nmおよび10nmの厚さで、(ZrO₂)₅₀(SiO₂)₃₀(ZnS)₂₀(mol%)の第2の誘電体層6を16nmの厚さで、表11に示す材料から成る記録層4を11nm、(ZrO₂)₅₀(SiO₂)₃₀(ZnS)₂₀(mol%)の第1の誘電体層2を68nmの厚さで、スパッタリング法により順次成膜した。

【0285】本実施例の情報記録媒体28を作製するため、第1の誘電体層および第2の誘電体層の成膜工程においては、(ZrO₂)₅₀(SiO₂)₃₀(ZnS)₂₀(mol%)の組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット(直径100mm、厚み6mm)を用いた。また、第1の誘電体層および第2の誘電体層の成膜工程において、いずれのサンプルについても、パワーを400Wとし、圧力を約0.13Paとし、成膜装置に導入するガスにはArガス(100%)を用いた。

【0286】また、サンプル番号11-1~11-7の情報記録媒体28を作製するために、記録層の成膜工程においては、表11に示す所定の組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット(直径100mm、厚み6mm)をそれぞれ用いた。また、記録層の成膜工程は、いずれのサンプルについても、パワーを100Wとし、圧力を約0.13Paとし、成膜装置に導入するガスにはArガス(97%)とN₂ガス(3%)との混合ガスを用いた。

【0287】スパッタリング法により成膜された記録層は、用いたスパッタリングターゲットと実質的に同じ組成を有すると見なした。

【0288】その他の成膜工程、貼り合わせ工程および初期化工程は、実施例8と同様である。

【0289】以上のようにして得られたサンプル番号11-1~11-7の情報記録媒体について、実施例8とほぼ同様にして、誘電体層の密着性および情報記録媒体の繰返し書き換え性能を評価した。これらの結果を、繰返し書き換え性能の評価の際に求めたピークパワー(Pp)と共に表11に示す。尚、情報記録媒体28の評価条件については、情報記録媒体を回転させる線速度を10m/秒とした点で、実施例8の評価条件と異なる。その他については、実施例8の場合と同様に、波長405nmの半導体レーザと開口数0.85の対物レンズを使用し、グループ表面に23GB容量相当の記録を行った。

【0290】

【表11】

サンプル 番号	記録層の材料 (原子%)	剥離	繰り返し回数	グループ記録 パワー (mW)	
				Pp	Pb
11-1	$\text{Ge}_{30}\text{Sn}_{10}\text{Sb}_4\text{Te}_{61}$	無し	10000 以上	5.1	2.1
11-2	$\text{Ge}_{40}\text{Bi}_4\text{Te}_{56}$	無し	10000 以上	5.2	2.0
11-3	$\text{Ge}_{40}\text{Sn}_2\text{Bi}_4\text{Te}_{54}$	無し	10000 以上	5.3	1.9
11-4	$\text{Ge}_{40}\text{Sb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_{56}$	無し	10000 以上	5.0	2.2
11-5	$\text{Ge}_{40}\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_{56}$	無し	10000 以上	5.1	2.0
11-6	$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Sb}_{17}\text{Te}_{81}$	無し	10000 以上	5.2	1.9
11-7	$\text{Sb}_{17}\text{Te}_{81}\text{Ge}_8$	無し	10000 以上	5.0	2.0

【0291】表11によれば、記録層4の材料を種々変化させても、線速度10m/秒の条件で、高い密着性および高い繰り返し回数ならびに適切なパワーレベルが得られた。このように、 $(\text{ZrO}_2)_{50}(\text{SiO}_2)_{30}(\text{ZnS})_{20}$ (mol%) から成る材料を第1および第2の誘電体層の材料に用いると、界面層を設けない構成の情報記録媒体において良好な性能が得られた。

【0292】(実施例12) 以上の実施例1~11では、光学的手段によって情報を記録する情報記録媒体を作製したが、実施例12では、図7に示すような、電気的手段によって情報を記録する情報記録媒体207を作製した。本実施例の情報記録媒体207はいわゆるメモリである。

【0293】本実施例の情報記録媒体207は次のようにして作製した。まず、表面を窒化処理した、長さ5mm、幅5mmおよび厚さ1mmのSi基板201を準備し、この基板201の上に、Auの下部電極202を1.0mm×1.0mmの領域に厚さ0.1μmで、 $\text{Ge}_{38}\text{Sb}_{10}\text{Te}_{52}$ (化合物としては $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ と表記される) の相変化部205を直径0.2mmの円形領域に厚さ0.1μmで、 $(\text{ZrSiO}_4)_{54}(\text{ZnS})_{46}$ の断熱部206を0.6mm×0.6mmの領域(但し相変化部205を除く)に相変化部205と同じ厚さで、Auの上部電極204を0.6mm×0.6mmの領域に厚さ0.1μmで、スパッタリング法により順次積層した。

【0294】相変化部205を成膜する工程では、 Ge-Sb-Te 系材料から成るスパッタリングターゲット(直径100mm、厚み6mm)を成膜装置に取り付け、パワー100Wで、Arガス(100%)の混合ガスを導入して直流スパッタリングを行った。スパッタ時の圧力は約0.13Paとした。また、断熱部206を成膜する工程では、 $(\text{ZrSiO}_4)_{54}(\text{ZnS})_{46}$ の組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット(直径100mm、厚み6mm)を成膜装置に取り付け、パワー500Wで、Arガス(100%)を導入して、約0.13Paの圧力下、高周波スパッタリングを

行った。これら工程でのスパッタリングは、相変化部205および断熱部206が互いに積層しないように、成膜すべき面以外の領域をマスク治具で覆って各行った。尚、相変化部205および断熱部206の形成の順序は問わず、いずれを先に行ってもよい。

【0295】相変化部205および断熱部206は記録部203を構成し、相変化部205が本発明に言うところの記録層に該当し、断熱部206が本発明に言うところのZr-Zn-S-O系材料層に該当する。

【0296】尚、下部電極202を成膜する工程および上部電極204を成膜する工程は、スパッタリング法による電極形成技術の分野において一般的な方法で実施できるので、詳細な説明は省略する。

【0297】以上のようにして作製した本実施例の情報記録媒体207に電気的エネルギーを印加することによって相変化部205にて相変化が起こることを、図8に示すシステムにより確認した。図8に示す情報記録媒体207の断面図は、図7に示す情報記録媒体207の線A-Bに沿って厚さ方向に切断した断面を示している。

【0298】より詳細には、図8に示すように、2つの印加部212を下部電極202および上部電極204にAuリード線でそれぞれボンディングすることによって、印加部212を介して電気的書き込み/読み出し装置214を情報記録媒体(メモリ)207に接続した。この電気的書き込み/読み出し装置214において、下部電極202と上部電極204に各々接続されている印加部212の間には、パルス発生部208がスイッチ210を介して接続され、また、抵抗測定器209がスイッチ211を介して接続されていた。抵抗測定器209は、抵抗測定器209によって測定される抵抗値の高低を判定する判定部213に接続されていた。パルス発生部208によって印加部212を介して上部電極204および下部電極202の間に電流パルスを流し、下部電極202と上部電極204との間の抵抗値を抵抗測定器209によって測定し、この抵抗値の高低を判定部213で判定した。一般に、相変化部205の相変化によって抵抗値が変化するため、この判定結果に基づいて、相

71

変化部 205 の相の状態を知ることができる。

【0299】本実施例の場合、相変化部 205 の融点は 630℃、結晶化温度は 170℃、結晶化時間は 130 ns であった。下部電極 202 と上部電極 204 の間の抵抗値は、相変化部 205 が非晶質相状態では 1000 Ω、結晶相状態では 20 Ω であった。相変化部 205 が非晶質相状態（即ち高抵抗状態）のとき、下部電極 202 と上部電極 204 の間に、20 mA、150 ns の電流パルス印加したところ、下部電極 202 と上部電極 204 の間の抵抗値が低下し、相変化部 205 が非晶質相状態から結晶相状態に転移した。次に、相変化部 205 が結晶相状態（即ち低抵抗状態）のとき、下部電極 202 と上部電極 204 の間に、200 mA、100 ns の電流パルス印加したところ、下部電極 202 と上部電極 204 の間の抵抗値が上昇し、相変化部 205 が結晶相から非晶質相に転移した。

【0300】以上の結果から、相変化部 205 の周囲の断熱部 206 として $(ZrSiO_4)_{54}(ZnS)_{46}$ の組成を有する材料から成る層を用い、電気的エネルギーを付与することによって相変化部（記録層）にて相変態を生起させることができ、よって、情報記録媒体 207 が、情報を記録する機能を有することが確認できた。

【0301】本実施例のように、円柱状の相変化部 205 の周囲に、誘電体である $(ZrSiO_4)_{54}(ZnS)_{46}$ の断熱部 206 を設けると、上部電極 204 および下部電極 202 との間に電圧を印加することによって相変化部 205 に流れた電流がその周辺部に逃げるのが効果的に低減され、従って、電流により生じるジュール熱によって相変化部 205 の温度を効率的に上昇させることができる。特に、相変化部 205 を非晶質相状態に転移させる場合には、相変化部 205 の $Ge_{38}Sb_{10}Te_{52}$ を一旦熔融させて急冷する過程が必要であるが、断熱部 206 を相変化部 205 の周囲に設けることによって、より小さい電流で相変化部 205 の温度を融点以上に上げることができる。

【0302】断熱部 206 の $(ZrSiO_4)_{54}(ZnS)_{46}$ は、高融点であり、熱による原子拡散も生じにくいので、情報記録媒体 207 のような電気的メモリに適用することが可能である。また、相変化部 205 の周囲に断熱部 206 が存在すると、断熱部 206 が障壁となって相変化部 205 は記録部 203 の面内において電気的および熱的に実質的に隔離されるので、情報記録媒体 207 に、複数の相変化部 205 を断熱部 206 で互いに隔離された状態で設けて、情報記録媒体 207 のメモリ容量を増やしたり、アクセス機能やスイッチング機能を向上させることができる。尚、情報記録媒体 207 自体を複数個つなぐことも可能である。

【0303】以上、種々の実施例を通じて本発明の情報記録媒体について説明してきたが、光学的手段で記録する情報記録媒体および電気的手段で記録する情報記録媒

72

体のいずれにも $Zr-Zn-S-O$ 系材料層を用いることができ、このような本発明の情報記録媒体によれば、従来の情報記録媒体に比べて優れた効果が得られる。

【0304】

【発明の効果】本発明は、記録層と直接接して形成する誘電体層を、好ましくは $ZrO_2-(Zn-S)$ 系材料、 $ZrO_2-SiO_2-(Zn-S)$ 系材料または $ZrSiO_4-(Zn-S)$ 系材料で形成することを特徴とする。この特徴によれば、従来の光情報記録媒体が有していた、記録層と誘電体層との間の界面層を無くして、層数を減少できるとともに、信頼性が高く、優れた繰り返し書き換え性能および高記録感度が確保された光情報記録媒体を実現することができる。また、これらの材料の層を、電気的エネルギーを印加する情報記録媒体において、記録層を断熱するための誘電体層として使用すれば、小さい電気的エネルギーで記録層の相変化を生じさせることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の光情報記録媒体の一例を示す部分断面図である。

【図 2】 本発明の光情報記録媒体の別の例を示す部分断面図である。

【図 3】 本発明の光情報記録媒体のさらに別の例を示す部分断面図である。

【図 4】 本発明の光情報記録媒体のさらに別の例を示す部分断面図である。

【図 5】 本発明の光情報記録媒体のさらに別の例を示す部分断面図である。

【図 6】 本発明の光情報記録媒体のさらに別の例を示す部分断面図である。

【図 7】 電気的エネルギーの印加により情報が記録される本発明の情報記録媒体の一例を示す模式図である。

【図 8】 図 7 に示す情報記録媒体を使用するシステムの一例を示す模式図である。

【図 9】 従来の情報記録媒体の一例を示す部分断面図である。

【符号の説明】

- 1, 101, 201 基板
- 2, 102 第 1 の誘電体層
- 3, 103 第 1 の界面層
- 4 記録層
- 5, 105 第 2 の界面層
- 6, 106 第 2 の誘電体層
- 7 光吸収補正層
- 8 反射層
- 9 接着層
- 10, 110 ダミー基板
- 12 レーザ光
- 13 第 1 の記録層
- 14 第 1 の反射層

73

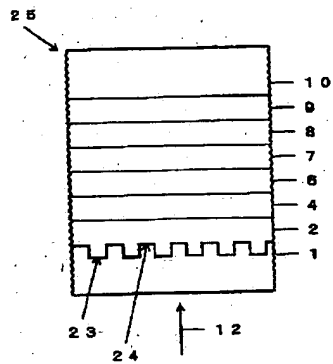
- 15 第3の誘電体層
 16 中間層
 17 第4の誘電体層
 18 第2の記録層
 19 第5の誘電体層
 20 第2の反射層
 21 第1情報層
 22 第2情報層
 23 グループ面
 24 ランド面
 25、26、27、28、29、30、31、207
 情報記録媒体

- *202 下部電極
 203 記録部
 204 上部電極
 205 相変化部(記録層)
 206 断熱部(誘電体層)
 208 パルス発生部
 209 抵抗測定器
 210、211 スイッチ
 212 印加部
 213 判定部
 214 電氣的書き込み/読み出し装置

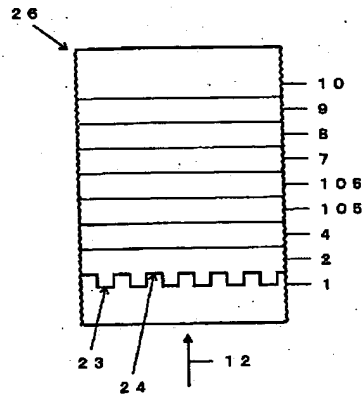
10

*

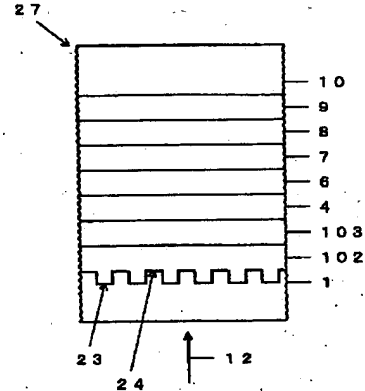
【図1】



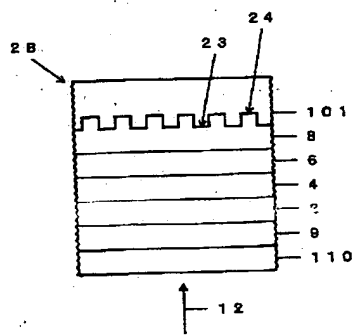
【図2】



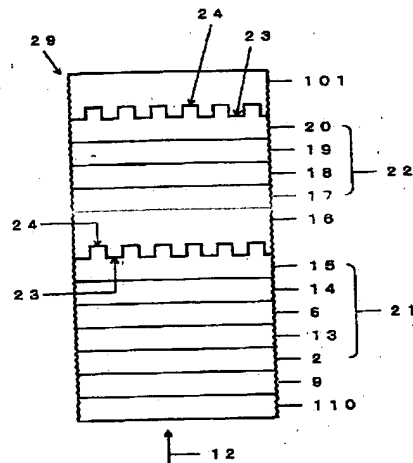
【図3】



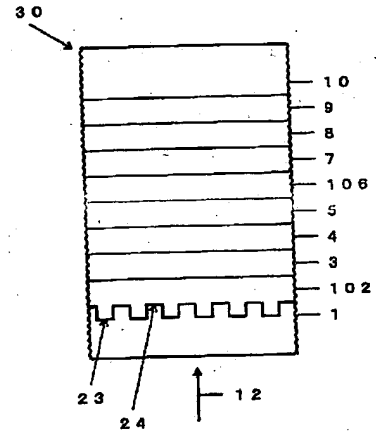
【図4】



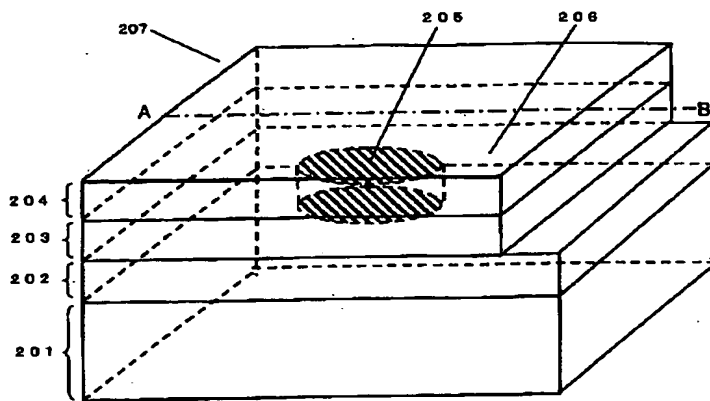
【図5】



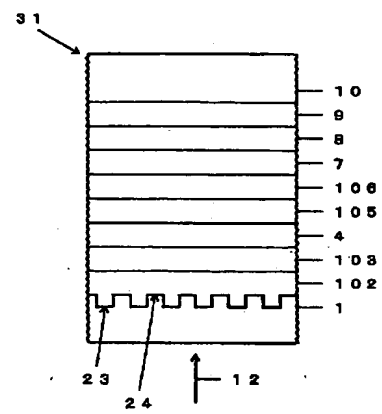
【図6】



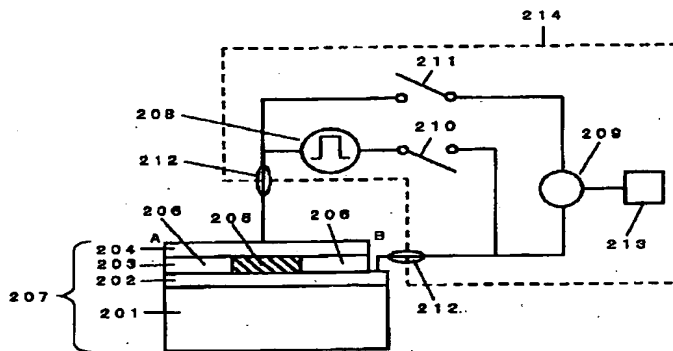
【図7】



【図9】



【図8】



フロントページの続き

(72) 発明者 山田 昇
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5D029 JA01 JB13 JB35 LA17
5D121 AA04 EE03 EE09

